SUR LES CHLORURES ET BROMURES BASIQUES D'ALUMINIUM

1963

Hélène BREUIL

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0002

UNIVERSITE DE CAEN

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E S

Présentées

à la Faculté des Sciences

de l'Université de CAEN

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Helène BREUIL

Ingénieur-Chimiste

Licenciée ès-Sciences Physiques

1ère THESE - Sur les chlorures et bromures basiques d'aluminium.

2ème THESE - Mesures des températures par thermistances.

Soutenues le 26 AVR. 1963

JURY - Mme WALTER LEVY Président

MM. SOUCHAY)
BERNARD (Suffragants
DESCHANVRES)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1962-1963

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Mathématiques pures)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELTET	Professeur (Chimie)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
Mme	GAYRAL	Professeur (Botanique)
MM.	ROMANET	Professeur (Chimie)
	BINET	Professeur (Botanique)
	THUREAU	Professeur (Physique)
	BOURION	Professeur (Mathématiques)
	BACKES	Professeur (Chimie)
	TAMARI	Professeur associé (Mathématiques)
	DOCQUET	Professeur sans chaire (Biologie végétale)
	CABANNES	Professeur sans chaire (Physique)
	RYBAK	Professeur sans chaire (Physiologie animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Professeur sans chaire (Physique)
	NATAF	Professeur sans chaire (Mathématiques)
Mle	COUILLAUD	Professeur sans chaire (Physique)
	GEFFROY	Maître de conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de conférences (Physique)
	GAULT	Maître de conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de conférences (Physique)
Mle	DEMEUSY	Maître de conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de conférences (Physique)
MM.	BOK	Maître de conférences (Physique appliquée)
	DESCHANVRES	Maître de conférences (Chimie)
	BOULLARD	Maître de conférences (Biologie végétale)
Mme	BLANCHETON	Maître de conférences (Mathématiques)

.../...

MM.	THUILLIER	Maître de conférences (Chimie)
	CHANTREL	Maître de conférences (Physique)
	MERCOUROFF	Maître de conférences (Physique)
	VALENTIN	Maître de conférences (Physique)
	SIGNORET	Maître de conférences (Zoologie)
	CACHON	Maître de conférences (Zoologie)
	PASTOUR	Maître de conférences (Chimie)
Mme	GHINEA	Chargée d'Enseignement (Mathématiques)
M.	CAUCAL	Attaché Principal, Secrétaire des Facultés de Droit et des Sciences.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de CAEN sous la direction de Madame WALTER LEVY, Professeur.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour la grande bienveillance et la patiente attention avec lesquelles elle m'a toujours guidée.

Je remercie vivement Monsieur P. SOUCHAY, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, Monsieur M. BERNARD et Monsieur A. DESCHANVRES, Maîtres de Conférences, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à mes camarades de laboratoire et aux membres du personnel pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui matériel qu'il m'a assuré.

SUR LES CHLORURES ET BROMURES BASIQUES D'ALUMINIUM

I - INTRODUCTION

La préparation des chlorures et bromures basiques d'aluminium à l'état solide, par voie aqueuse, n'avait jusqu'ici fait l'objet que de peu de travaux.

Pourtant la grande solubilité de l'hydroxyde d'aluminium dans les solutions d'halogénures d'aluminium pouvait laisser espérer la formation d'halogénures basiques. De nombreux auteurs ont en effet recherché les chlorures basiques d'aluminium dans les solutions, mais ils n'ont que très rarement obtenu des phases solides basiques, de composition mal définie et dont les diagrammes de rayons X étaient le plus souvent vides de raies ou voisins de celui du sel neutre.

Par voie sèche, certains auteurs ont pu isoler un oxychlorure AlOCl bien cristallisé et, depuis que ce travail a été entrepris, quelques oxybromures ont été préparés à l'état de pureté.

Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre l'étude systématique de la formation, par voie humide, des chlorures et des bromures basiques d'aluminium à l'état solide.

II - HISTORIQUE

En 1883, LIECHTI et SUIDA (1) constatent la grande solubilité de l'alumine trihydratée $Al(OH)_3$ dans les solutions de chlorure d'aluminium à chaud. Ils prévoient la formation dans les solutions de deux sels basiques $Al_2Cl_4(OH)_2$ et $Al_2Cl_2(OH)_4$ en ajoutant les deux composants en quantité stoechiométrique, mais ils n'isolent aucun composé solide.

En 1932, TREADWELL et ZURCKER (2) et plus tard, en 1941, KOHLSCHUTTER, HANTELMANN, DIENER et SCHILLING (3) préparent une solution claire de chlorure basique d'aluminium, $AlCl(OH)_2$, en dissolvant le métal ou un précipité frais d'hydroxyde dans une quantité suffisante de HCl dilué à 80° ou dans une solution de $AlCl_3$, de manière à ce que le rapport du chlore à l'aluminium égale 1.

KOHLSCHUTTER et ses collaborateurs, par évaporation à 20° de cette solution et dessication sur P_2O_5, obtiennent une croûte dure, dont le diagramme de rayons X montre seules les raies de $AlCl_3$, 6 H_2O très finement divisé ou incomplètement cristallisé et qui, d'après analyses, répond à la composition $AlOCl$, 2,7 H_2O ; toutefois le degré d'hydratation varie de 2,7 à 3,3 selon la tension de vapeur d'eau, il est de 3 sous 6 mm de Hg, ce qui correspond à la formule $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O. Ce composé est facilement soluble dans l'eau, mais il devient partiellement insoluble si l'évaporation est conduite à 100° plutôt qu'à 20°.

Ensuite la solution de $AlCl(OH)_2$ est traitée par la soude ou l'hydroxyde d'argent, un point d'inflexion dans la courbe de titration potentiométrique indique l'existence du chlorure $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$ ou $Al_2Cl(OH)_5$. Mais le résidu de l'évaporation de la solution ainsi obtenue est amorphe aux rayons X.

DENK et BAUER (1951) (4) traitent un large excès d'aluminium métallique par une solution diluée de HCl à l'ébullition pendant 5 à 10 heures. Par addition de chlorure de sodium ou de calcium à la solution ainsi formée, un produit solide se sépare, correspondant au sel basique $Al_2Cl(OH)_5$, et dont le spectre de rayons X présente quelques faibles raies nouvelles à côté de celles de l'aluminium métallique ou du chlorure de sodium. Mais l'analyse de ce précipité est difficile et aléatoire, en effet il ne peut être lavé, mais seulement isolé par filtration et séché sur de l'argile ; il doit ensuite être séparé de l'aluminium en excès par dissolution dans l'eau et la présence du chlorure de sodium, dont il faut tenir compte, complique l'analyse. Toutefois quand la précipitation a été faite par le chlorure de calcium, celui-ci peut être éliminé par extraction à l'alcool. Après dissolution dans l'eau du précipité, filtration de l'aluminium en excès et évaporation de la solution claire, le composé obtenu, amorphe aux rayons X, répond à la composition $Al_2Cl(OH)_5$, 2,3 à 3,7 H_2O.

Ces auteurs, ainsi que d'autres (5), se sont surtout attachés à l'étude des solutions, par titrages potentiométriques, vitesses de diffusion, mesures de conductibilité, électrolyses et autres méthodes.

D'autre part, la littérature ne fait aucune mention d'étude par voie aqueuse sur les bromures basiques d'aluminium, même en solution.

En résumé, avant que ne paraissent les publications relatives au présent travail (6), les phases solides obtenues par voie humide sont : $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O et $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 7 à 11 H_2O, leur degré d'hydratation est incertain et aucun spectre de rayons X caractéristique n'a pu être mis en évidence.

Nous rappelons néanmoins que, par voie sèche, SCHAFER, GOSER et BAYER (7), en 1950, ont obtenu un oxychlorure AlOCl par action du chlorure d'aluminium sur divers oxydes. En 1961, par une méthode analogue, HAGENMULLER, ROUXEL et LE NEINDRE(8) ont préparé l'oxybromure AlOBr, dont la décomposition thermique conduit successivement aux oxybromures Al_2O_4Br et Al_5O_7Br. Les distances réticulaires de ces oxyhalogénures sont déterminées.

III - METHODES DE TRAVAIL

A - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

a) Les substances de départ sont l'alumine hydratée et les halogénures d'aluminium.

L'alumine commerciale utilisée est, d'après son spectre de rayons X, un mélange d'hydrargillite et de bayerite, elle se présente en poudre fine insoluble dans les acides et dans la soude à froid, mais facilement soluble dans la soude et l'acide sulfurique à chaud, plus difficilement dans l'acide chlorhydrique et nitrique.

Le chlorure d'aluminium hydraté commercial,coloré en jaune, doit être purifié par cristallisation. Les solutions filtrées ont été concentrées à l'ébullition jusqu'à précipitation abondante de $AlCl_3$, 6 H_2O, car la différence de solubilité du chlorure à chaud et à froid est trop faible pour obtenir une quantité notable de cristaux par refroidissement. Le précipité a été essoré à la trompe, lavé rapidement à l'alcool absolu qui en dissout une partie non récupérable, séché à 50° et conservé dans des flacons bien bouchés pour éviter l'hydratation. Ce sel présente bien le spectre de $AlCl_3$, 6 H_2O et l'analyse donne un rapport de l'eau à l'aluminium égal à 5,99.

Le bromure d'aluminium ne se trouve dans le commerce que sous forme anhydre. Sa dissolution dans l'eau demande beaucoup de précautions, car elle est extrêmement exothermique. Il faut opérer dans un récipient refroidi extérieurement par de la glace, en immergeant de petites quantités de bromure anhydre dans une solution de bromure d'aluminium que l'on dilue peu à peu et en empêchant les particules de remonter à la surface, car elles dégagent alors d'épaisses fumées blanches au contact de l'air (la solution initiale de bromure d'aluminium a été obtenue en dissolvant le bromure grain par grain dans une très petite quantité d'eau).

Cette préparation a été filtrée et concentrée de façon à obtenir une solution juste saturée à froid, utilisée telle quelle comme solution de référence.

Le bromure hexahydraté de diagramme de rayons X caractéristique a pu être préparé en continuant l'évaporation à l'ébullition, les cristaux ont été essorés à la trompe, lavés rapidement à l'alcool absolu et desséchés à 50°.

b) Mise en oeuvre de l'alumine. Elle a été le plus souvent effectuée simplement par addition d'alumine à des solutions d'halogénures d'aluminium de concentrations variées, le mélange étant bien homogénéisé par agitation, dans d'autres cas par préparation de solutions limpides d'$Al(OH)_3$ dans les solutions d'halogénures.

c) L'évolution des systèmes halogénure neutre, eau, alumine a été suivie à différentes températures (température d'ébullition des solutions, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 et 200°) et en fonction du temps.

Les essais effectués à la température d'ébullition des solutions ont été réalisés dans un ballon en pyrex à trois cols, chauffé électriquement, muni d'un thermomètre, d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant pour condenser les vapeurs d'eau et d'acide. La durée des essais a varié de 50 à 500 heures.

De 25 à 125°, les mélanges ont été enfermés dans des flacons et placés dans des étuves maintenues à la température désirée pendant des temps très variables pouvant aller jusqu'à plusieurs années à 25 et 75°. Les flacons utilisés sont des bouteilles en pyrex, avec fermeture type canette de bière munie d'un joint de caoutchouc. A 125°, ce joint ne résiste ni à la température ni à l'attaque des réactifs, il a été remplacé par trois rondelles de silicone de 1 mm d'épaisseur, découpées dans un tuyau souple en silicone ; celles-ci doivent néanmoins être changées tous les 15 jours environ. De plus, à 125°, les bouteilles sont placées dans une gaine métallique épaisse, car les températures d'ébullition des solutions sont souvent inférieures et une pression assez forte peut s'établir.

Aux températures supérieures, nous avons utilisé un autoclave en acier inoxydable, chauffé par un four électrique relié à un tableau de régulation automatique de température. Mais comme l'attaque de l'obus par les solutions d'halogénure aurait été très violente, les réactifs ont été placés, comme à 125°, dans un flacon fermé avec un joint de silicone ; ce dernier a été introduit dans l'autoclave à l'intérieur d'un récipient en pyrex rempli au quart d'eau distillée, de manière à ce que la pression de l'eau équilibre celle qui se développe à l'intérieur de la bouteille. Toutefois les joints en silicone sont détériorés rapidement : à 150°, ils résistent de 4 à 10 jours suivant la concentration des solutions, à peine 1 jour à 175° et 2 à 3 heures à 200°.

Ce dispositif a donc été utilisé pour tous les essais à 150° de 50 à 500 heures et pour ceux de 1 heure à 200°.

A 175° et à 200°, pour les préparations de durée supérieure à 1 heure, nous avons du effectuer la réaction dans des tubes scellés en verre pyrex, protégés par une gaine métallique, et maintenus à température constante dans des étuves pendant des durées variables de 10 à 1000 heures.

Les tubes scellés présentent sur le dispositif précédent l'avantage d'une étanchéité parfaite, mais ils rendent beaucoup plus difficiles les prélèvements pour suivre la réaction en fonction du temps. D'autre part, le volume utilisable est limité à une centaine de millilitres.

B - SEPARATION DES PHASES SOLIDES ET LIQUIDES.

Quand cela était possible, les phases solides ont été séparées des liqueurs mères par filtration ou centrifugation, puis lavées à l'alcool absolu jusqu'à élimination complète de l'halogénure, vérifiée à l'aide de nitrate d'argent, et séchées à l'air à poids constant.

Méthode des restes.

La composition chimique des phases liquides et solides a été étudiée par la méthode des restes après refroidissement soit rapide, soit prolongé du système.

La méthode des restes a pu être appliquée à tous les systèmes stables ou métastables, ne comportant qu'une phase solide caractérisée par un diagramme de rayons X spécifique, à condition que par refroidissement l'halogénure neutre ne précipite pas. Pour cela, il suffit de n'utiliser que des solutions d'halogénure de teneurs inférieures à celle de la solution saturée à froid, soit 2,3 moles de $AlCl_3$ et 1,95 mole de $AlBr_3$ pour 1000 g de solution.

Les mélanges de précipités et de liqueur mère, refroidis, ont été homogénéisés par secouage prolongé, puis centrifugés. Cinq prélèvements ont été effectués et analysés, l'un de la liqueur mère surnageante, trois de mélanges variés de solide et de liqueur et le dernier de précipité pressé entre des papiers filtres. Les résultats ont été portés sur des diagrammes triangulaires dont les sommets représentent 100 % de AlX_3, 100 % de Al_2O_3 et 100 % de H_2O. Les droites relatives aux composés instables sont marquées par des tirets.

C - ANALYSES CHIMIQUES ET ROENTGENOGRAPHIQUES.

Analyse chimique.

Les analyses chimiques des solutions et des phases solides après dissolution, le plus souvent par action d'une solution de soude à 20 % à froid ou à l'ébullition, plus rarement à l'aide d'acide nitrique au quart ou d'eau, ont été effectuées gravimétriquement, l'halogène sous forme d'halogenure d'argent et l'aluminium par précipitation par l'ammoniaque et calcination de l'hydroxyde. L'alumine, non solubilisée dans certains cas, a été calcinée à part. L'eau a été évaluée par différence.

Dans la suite de cet exposé, la concentration en halogénure neutre des solutions sera exprimée en mole pour 1.000 g de solution. En ce qui concerne les résultats d'analyses des phases solides, nous désignerons par r_X le rapport du nombre d'atomes d'halogène au nombre d'atomes d'aluminium et par r_{H_2O}, celui du nombre de molécules d'eau au nombre d'atomes d'aluminium.

Etude roentgénographique.

Les phases solides, séparées de leurs liqueurs mères par absorption de celle-ci sur papier filtre ou par essorage et lavage, ont été examinées aux rayons X.

Les spectres de diffraction de rayons X ont été obtenus par transmission, sur échantillon placé entre deux feuilles de rhodoïd, à l'aide du rayonnement K_α du cuivre ($\lambda = 1,5405$), isolé au moyen d'un monochromateur à lame de quartz.

Deux chambres de diffraction ont été utilisées : l'une, de rayon 2,86 cm, permet des temps de pose des diagrammes relativement courts, d'environ une heure. Elle a été très utile pour identifier les composés solides et suivre leur évolution en fonction du temps.

L'autre, une "multiple camara Guinier" (modèle de WOLFF) a un rayon plus grand de 5,75 cm ; le temps de pose est plus long, de 4 à 5 heures ; mais quatre substances, placées dans un porte-échantillon animé d'un mouvement de translation oscillatoire, donnent simultanément quatre diagrammes, ce qui est très intéressant pour comparer des spectres entre eux ou étudier le déplacement des raies. D'autre part, ce dispositif permet une précision supérieure pour la lecture des diagrammes, réalisée au spectroprojecteur, et le calcul des distances réticulaires, le rayon de la chambre étant déterminé dans chaque cas, grâce à un étalonnage simultané avec de l'alun d'ammonium.

Dans la suite de cette étude, les spectres de rayons X seront désignés par Cl pour les chlorures et Br pour les bromures, avec des indices numériques caractérisant le composé, le premier indice représente le nombre de molécules d'$Al(OH)_3$, d'AlOOH s'il est affecté du signe ' et d'alumine dihydratée s'il est affecté du signe ", le second indice le nombre de molécules d'eau relativement à une molécule d'halogénure.

TABLEAU A

Système $AlCl_3 - Al_2O_3 - H_2O$

Température	Durée	Concentration des solutions en mole de $AlCl_3$ pour 1000 g	Spectre de Rayons X
ébullition	50 h	2,34	Cl_{2-6}
	50 à 500 h	2,28 à 1,35	Cl_{4-7}
	100 à 500 h	< 1,3	A
125°	15 h	> 2,3	$Cl_{2-6} + Cl_{0-6} + Cl_{4-7}$
	15 à 48 h	2,25 à 1,5	Cl_{4-7}
	4 à 10 jours	1,4 à 1,35	$Cl_{8,66}$
	3 mois	1,2 à 0,9	Cl_{10}
	3 mois	0,7	$Cl_{10} + A$
	3 mois	< 0,7	A
150°	25 à 50 h	2,25 à 1,7	Cl_{4-7}
	50 à 500 h	1,65 à 1,2	Cl_{10} + tr $Cl_{8,66}$
	100 à 300 h	1,2 à 0,55	Cl_{10}
	1 mois 1/2	0,65 à 0,55	Cl_{10} + tr $Cl_{135'}$
	15 jours	0,5 à 0,1	$Cl_{135'}$
	15 jours	< 0,1	S
175°	20 h	2,25 à 1,9	Cl_{4-7}
	20 h	1,7 à 1,5	$Cl_{11"}$ + tr $Cl_{8,66}$
	200 à 1000 h	1,7 à 1,5	$Cl_{11"}$
	20 h	1,5 à 0,9	
	20 à 30 h	0,8 à 0,55	$Cl_{11"} + Cl_{16'}$
	20 h	0,5	$Cl_{16'}$ + tr $Cl_{11"}$ + tr $Cl_{135'}$ + tr A
	200 h	0,8 à 0,5	$Cl_{135'}$
	100 h	0,5 à 0,1	
	100 h	< 0,1	S
	1 mois	0,0	A + tr B
200°	1 h	2,25 à 1,95	Cl_{4-7}
	1 h	1,8 à 1,35	$Cl_{11"}$
	100 à 6 h	1,35 à 0,8	
	1 h à 1 h 1/2	1,3 à 0,6	$Cl_{16'}$
	1 h 1/2	0,55	$Cl_{16'}$ + tr $Cl_{11"}$ + tr $Cl_{135'}$ + tr A
	50 à 1000 h	0,9 à 0,8	$Cl_{11"} + Cl_{135'}$
	200 à 50 h	0,75 à 0,5	$Cl_{135'}$
	10 h	0,5 à 0,1	
	10 h	< 0,1	S
	6 h	0,0	B

IV - FORMATION DES CHLORURES BASIQUES D'ALUMINIUM.

Nous avons utilisé deux méthodes de préparation très simples :

1) Par action directe de l'hydroxyde sur des solutions de chlorure neutre de diverses concentrations, à des températures relativement élevées. En effet la réaction ne se poursuit que très lentement à la température ordinaire : au bout d'un mois le diagramme de l'alumine n'a pas varié et sa solubilité dans une solution concentrée n'a augmenté que de 0,1 mole d'$Al(OH)_3$ par molécule de $AlCl_3$.

L'étude a donc d'abord été conduite en vase ouvert à la température d'ébullition des solutions et avec agitation mécanique, puis, en vase clos, à des températures de 125, 150, 175 et 200°, sans agitation permanente.

2) Par reprécipitation à 25, 50 et 75°, à partir d'une solution concentrée et limpide de chlorure d'aluminium juste saturée d'alumine à l'ébullition, refroidie et additionnée de quantités d'eau variées.

A - METHODE PAR ACTION DIRECTE DE L'HYDROXYDE SUR DES SOLUTIONS DE CHLORURE NEUTRE.

Les résultats que nous allons donner ci-après sont groupés dans le Tableau A où apparaissent les zones de formation des diverses phases solides en fonction de la concentration en chlorure neutre.

Essais à la température d'ébullition des solutions.

L'établissement de l'équilibre, suivi par examen roentgénographique des phases solides, semble atteint au bout de 24 heures dans les solutions concentrées, plus lentement en milieu plus dilué.

La durée des essais à varié de 50 à 500 heures, la concentration de 0 à 2,5 moles de sel neutre pour 1000 g de solution, la quantité d'alumine de 18 à 60 % du poids de $AlCl_3$, 6 H_2O, la température de 100 à 125°.

Dans les solutions très concentrées, il y a, avant précipitation, une dissolution préalable de l'alumine au bout d'environ 8 heures, très importante, pouvant atteindre, par exemple, 1,5 mole d'$Al(OH)_3$ pour 1000 g d'une solution à 2,2 moles de $AlCl_3$.

Système $AlCl_3$-Al_2O_3-H_2O maintenu à la température d'ébullition des solutions

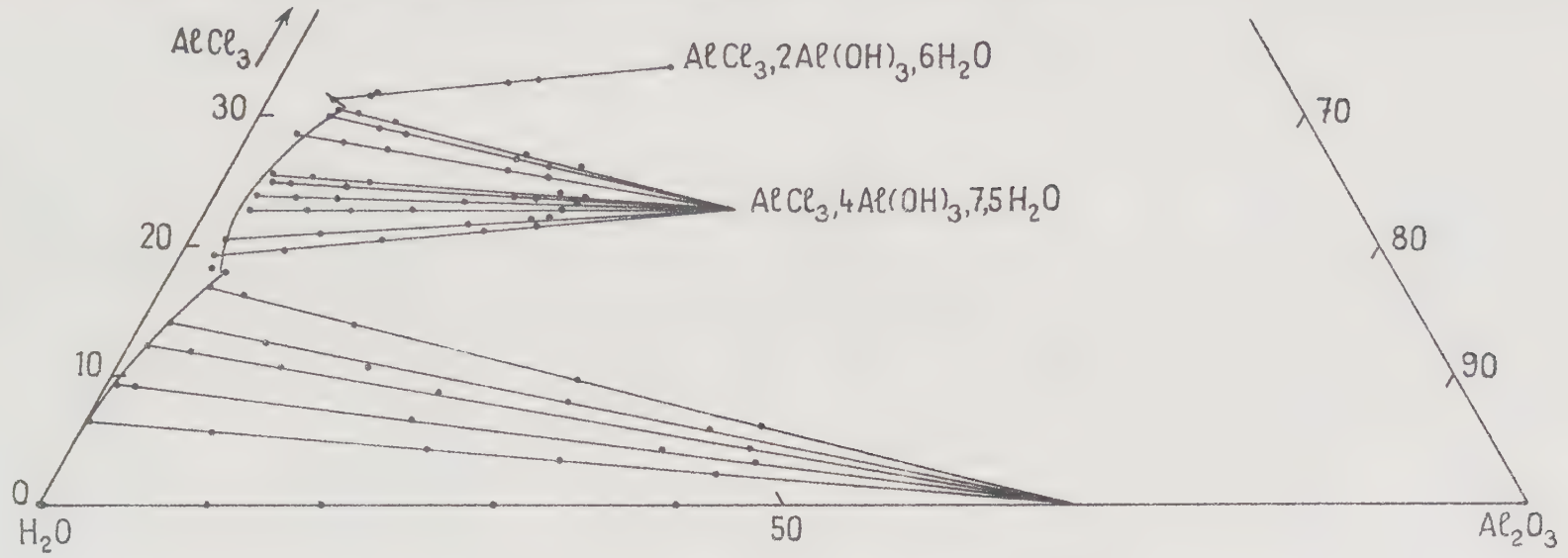


figure 1 : après refroidissement à 25°

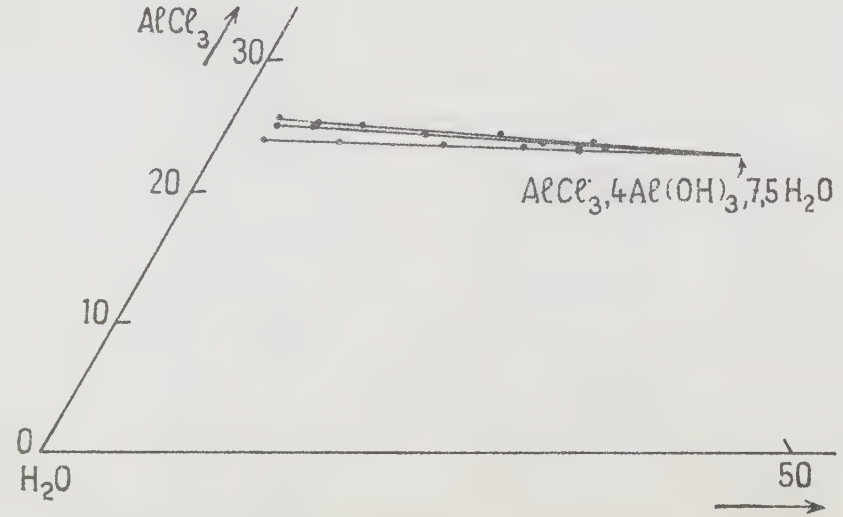


figure 2 : après refroidissement à 0°

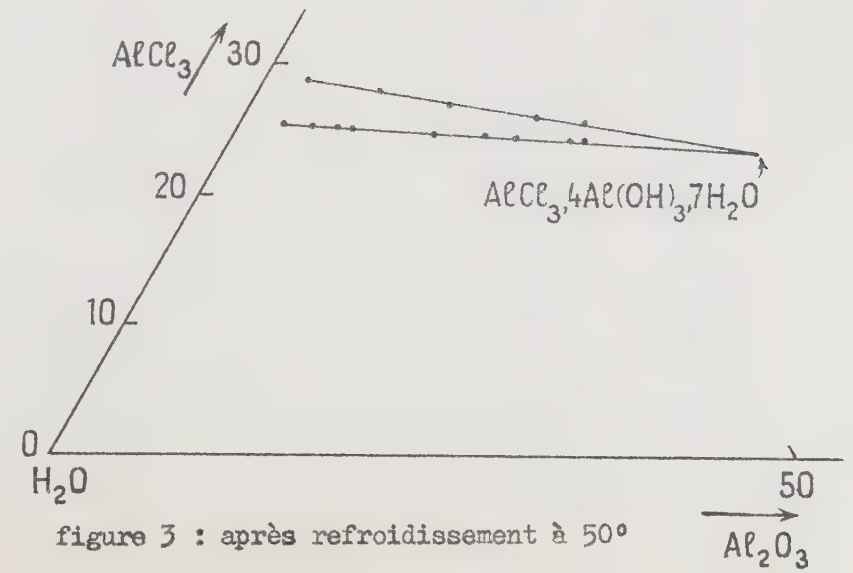


figure 3 : après refroidissement à 50°

Deux sels basiques ont été révélés par des diagrammes caractéristiques Cl_{2-6} et Cl_{4-7} particulièrement nets qui ne présentent aucune raie des spectres Cl_{0-6} et A du sel neutre à 6 H_2O et de l'hydroxyde d'aluminium.

La moyenne des rapports stoechiométriques du chlore et de l'eau à l'aluminium, relatifs à 6 analyses du sel de spectre Cl_{2-6} et à 22 analyses du sel de spectre Cl_{4-7}, ces deux composés étant lavés à l'alcool et desséchés à l'air, est respectivement :

$r_{Cl} = 1,003 \pm 0,015$ $\qquad$ $r_{H_2O} = 3,03 \pm 0,06$

$r_{Cl} = 0,5997 \pm 0,009$ $\qquad$ $r_{H_2O} = 2,71 \pm 0,03$,

ce qui correspond aux formules :

$AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O et $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O.

Pour fixer avec plus de certitude le degré d'hydratation du sel Cl_{4-7}, nous avons appliqué la méthode des restes aux préparations effectuées à l'ébullition, refroidies à 0, 25 et 50° et maintenues plusieurs jours à ces températures, 3 jours à 25°, 15 jours à 0 et 50°.

Les résultats obtenus ont été portés sur des diagrammes triangulaires (voir figures 1,2,3 p.10 et tableaux 1,2,3 p.75 et 76).

Les coordonnées du point de rencontre des droites relatives aux préparations du sel Cl_{4-7}, refroidies à 25°, $AlCl_3 = 23,0$; $Al_2O_3 = 35,1$ et $H_2O = 41,9$ g %, correspondent bien à la formule donnée ci-dessus. Ces résultats se retrouvent à 0°. Mais à 50°, le degré d'hydratation n'est que de 7 H_2O.

La concentration en chlorure neutre conditionne la nature des phases solides. Dans les solutions diluées, l'alumine persiste et paraît s'enrichir en hydrargillite aux dépens de la bayerite quand la concentration est plus élevée, le sel Cl_{4-7}, le plus basique apparaît pour les concentrations comprises entre 1,36 et 2,28 moles, le sel Cl_{2-6} prend ensuite naissance, le plus souvent mélangé au sel neutre à 6 H_2O.

---

(1) En ce qui concerne la droite des restes relative au chlorure à 2 $Al(OH)_3$, représenté fig. 1, les prélèvements ont été effectués exceptionnellement à chaud pour éviter la reprécipitation du chlorure neutre.
D'autre part les droites correspondant à l'alumine initiale non transformée ne se coupent pas au point représentatif d'$Al(OH)_3$, mais à celui d'une alumine légèrement moins hydratée.

Essais à 125°.

La durée des essais a varié de 15 heures en milieu concentré à 3 mois en milieu dilué, car la vitesse de réaction diminue beaucoup quand la dilution augmente.

Les sels de spectres Cl_{2-6} et Cl_{4-7} et l'alumine de spectre A se retrouvent et deux nouveaux sels basiques de spectres $Cl_{8,66}$ et Cl_{10} prennent naissance.

Le composé Cl_{2-6} n'apparaît que dans les solutions plus que saturées à froid de chlorure d'aluminium, en mélange avec $AlCl_3$, 6 H_2O et $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7 H_2O. Ce dernier se forme dans les solutions de teneurs en chlorure comprises entre 2,25 et 1,5 moles, en un temps variant de 15 heures à 2 jours. Le sel de spectre $Cl_{8,66}$ se présente seul dans une zone très étroite de 1,4 à 1,35 mole. Ensuite, dans les solutions plus diluées, de 1,2 à 0,9 mole, le sel Cl_{10} prend naissance très lentement, il est encore mélangé d'alumine non transformée après un mois, mais à l'état de pureté au bout de 3 mois. A la concentration de 0,7 mole, le sel Cl_{10} apparaît encore, mais à l'état de traces seulement au bout de 3 mois. Dans les solutions plus diluées l'alumine initiale demeure inchangée après 3 mois.

Il a été assez difficile de déterminer la formule du composé de spectre $Cl_{8,66}$ avec précision.

En effet ce chlorure ne supporte pas le lavage à l'alcool. Le lavage par filtration est impossible, car il passe à travers tous les filtres. Nous avons donc essayé le lavage par centrifugation, mais les analyses chimiques du composé séché à l'air ou non, faites de 10 en 10 lavages donnent un rapport du chlore à l'aluminium constamment décroissant.

D'autre part, la zone de formation est si étroite que la méthode des restes ne nous permet d'obtenir que trois droites très rapprochées, dont le point de rencontre reste imprécis. Aussi cette imprécision a-t-elle été levée en ouvrant "l'éventail des droites de restes" (voir figure 4, p. 13 et tableau 4, p.77) par dilution de la phase liquide après refroidissement jusqu'à la concentration de 0,9 mole. Le diagramme de rayons X du sel basique $Cl_{8,66}$ reste inchangé après la dilution et toutes les droites se coupent en un même point dont les coordonnées $AlCl_3$ = 16,5, Al_2O_3 = 54,5 et H_2O = 29,0 g % correspondent à la formule $AlCl_3$, 8,66 $Al(OH)_3$ ou 3 $AlCl_3$, 26 $Al(OH)_3$.

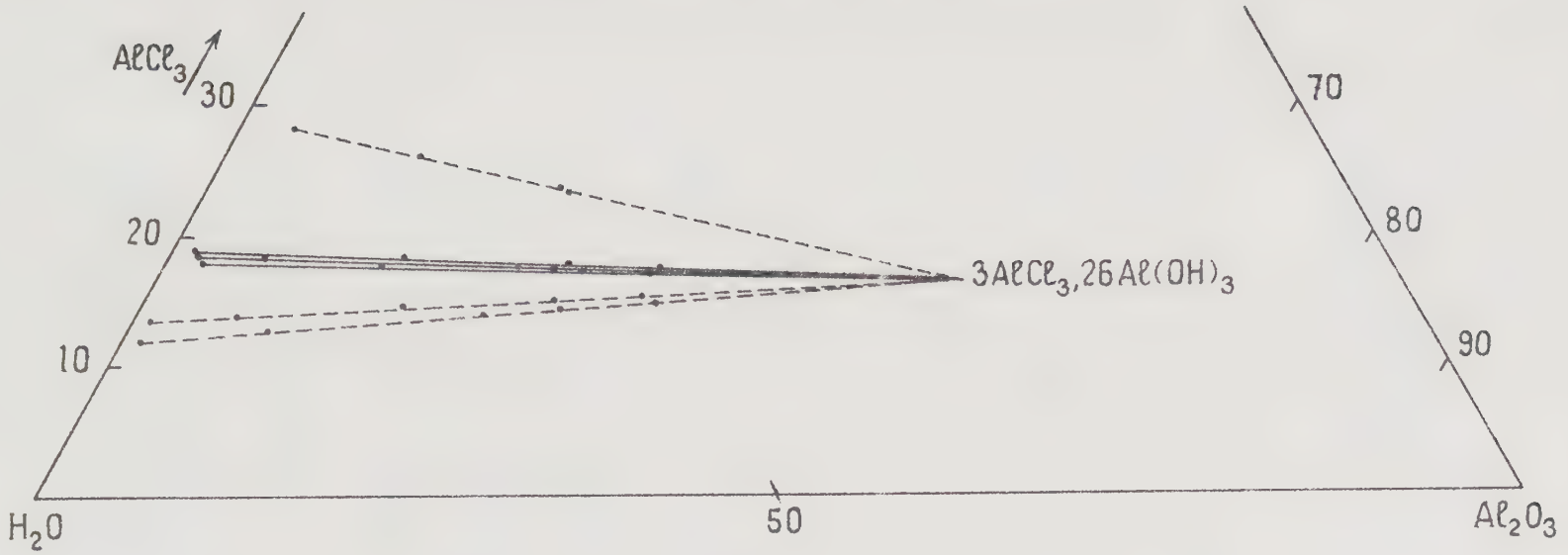


figure 4

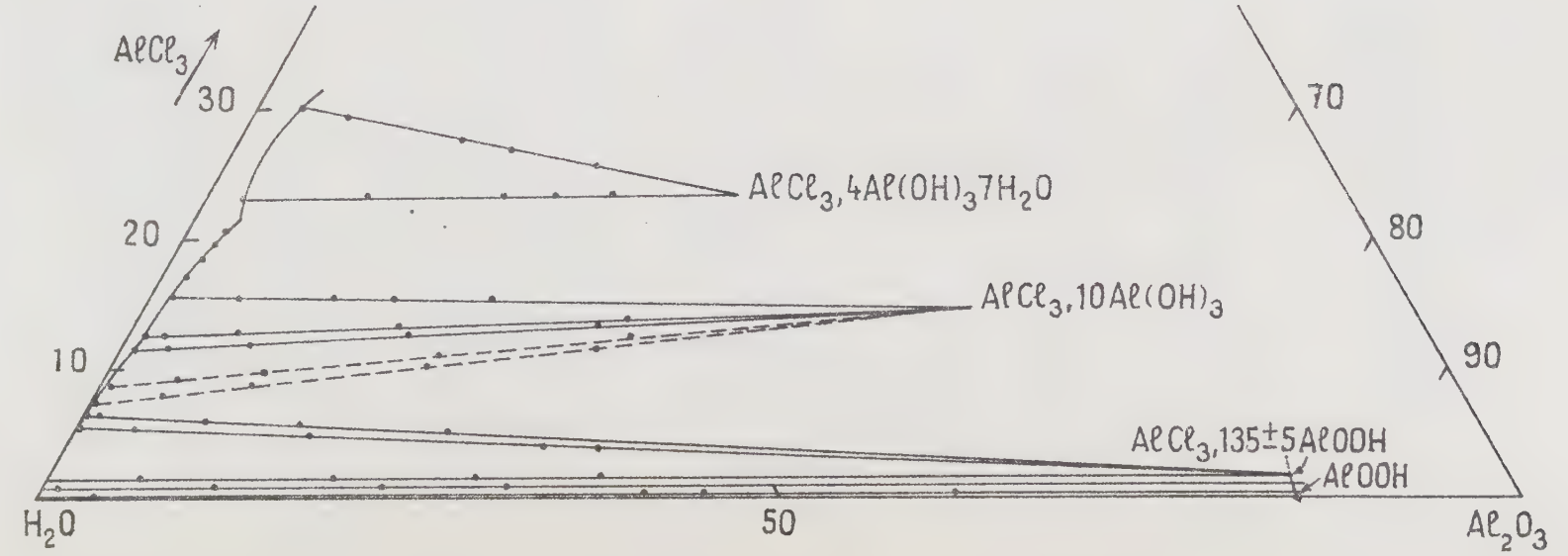


figure 5 : système $AlCl_3$-Al_2O_3-H_2O à 150°

Une droite de restes faite à partir d'une préparation de $Cl_{8,66}$, concentrée jusqu'à 2,1 moles, dont le diagramme était bien demeuré $Cl_{8,66}$, concourt avec les autres droites au même point.

Essais à 150°.

La vitesse de réaction augmente sensiblement, l'alumine initiale est transformée en moins de 15 jours, même dans les solutions extrêmement diluées titrant 0,001 mole.

Ces essais nous ont permis de retrouver les chlorures de spectres Cl_{2-6}, Cl_{4-7}, $Cl_{8,66}$ et Cl_{10} et de déceler le sel de spectre Cl_{135}' et le diagramme B de la boehmite.

Comme à 125°, le chlorure Cl_{2-6} ne peut être obtenu qu'en mélange avec le sel neutre à 6 H_2O, le sel Cl_{4-7} dans les solutions titrant de 2,25 à 1,7 moles.

Le composé $Cl_{8,66}$ n'apparaît plus seul, mais transitoirement et en mélange avec le sel Cl_{10} dans les solutions de concentrations comprises entre 1,65 et 1,2 mole, il tend à disparaître en fonction du temps, mais subsiste encore au bout de 500 h. Dans les solutions moins concentrées, de 1,2 à 0,55 mole, le sel Cl_{10} se forme seul et à l'état de pureté au bout de 100 à 300 h.

Dans les solutions très diluées, de 0,5 à 0,1 mole, un composé très basique prend naissance, dont le diagramme de rayons X Cl_{135}' est presque identique à celui de la boehmite, mais s'en distingue par des raies plus floues, quelques différences d'intensité et le remplacement de deux doublets du spectre de la boehmite par deux raies simples. Ce composé très basique peut aussi se former à partir du sel Cl_{10} jusqu'à la concentration maximale de 0,65 mole, mais très lentement, il n'est encore qu'à l'état de faibles traces au bout d'un mois.

Dans les solutions extrêmement diluées, titrant moins de 0,1 mole, les phases solides qui se forment ont un spectre de rayons X qui tend vers celui de la boehmite.

Les résultats sont portés sur un diagramme triangulaire. La composition des filtrats, acides en milieu extrêmement dilué, ne peut plus être portée sur le diagramme, mais leur teneur en sel neutre diffère très peu de celle donnée par l'origine des droites de restes (voir figure 5, p.13 et tableau 5, p.78).

Le point de rencontre de 5 droites des restes relatives aux préparations du sel Cl_{1C} a pour coordonnées $AlCl_3 = 14,6$, $Al_2O_3 = 55,9$ et $H_2O = 29,5$ g %. La formule peut donc s'écrire $AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$.

Les droites relatives au sel $Cl_{135'}$ concourent en un point de coordonnées $AlCl_3 = 1,6$, $Al_2O_3 = 83,7$, $H_2O = 14,7$ g %, ce qui permet de penser qu'il s'agit d'un composé défini, malgré sa faible teneur en chlore. On peut lui attribuer la formule, qui sera confirmée par la suite (voir p.17 et 18), $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH.

Dans les solutions plus diluées, les droites ne sont plus concourantes, les phases solides acquièrent le diagramme de la boehmite mais contiennent néanmoins du chlore. On peut admettre la formation de solutions solides de $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH et de la boehmite AlOOH.

Remarque - La transformation de l'alumine initiale en $Cl_{135'}$ aux concentrations voisines de 0,5 mole, est plus rapide que celle en Cl_{10} aux concentrations immédiatement supérieures, alors que la dilution a augmenté, ce qui en règle générale ralentit la réaction, l'apparition de $Cl_{135'}$ augmente la vitesse de réaction et agit en sens contraire de la dilution.

Essais à 175°.

La durée des essais a été généralement de 20 h, elle a été prolongée jusqu'à 100 h en milieu plus dilué et jusqu'à 500 et même 1000 h, pour atteindre l'équilibre quand il se formait des composés intermédiaires ou pour vérifier la stabilité d'un composé.

Les mêmes chlorures basiques qu'à 150° apparaissent à l'exception de Cl_{10}, remplacé par un sel de spectre Cl_{11}" , peu différent du spectre Cl_{10}, les raies d'un nouveau diagramme $Cl_{18'}$ sont décelées.

Le sel Cl_{2-6} se forme dans les solutions plus que saturées, le sel Cl_{4-7} dans les solutions très concentrées de 2,25 à 1,9 moles, le sel de spectre Cl_{11}" de 1,7 à 0,9 mole, au-dessus de la concentration 1,5 mole, le chlorure $Cl_{8,35}$ se trouve en mélange avec ce dernier, mais disparaît complètement au bout de 200 à 1000 h. Dans les solutions plus diluées, de 0,8 à 0,55 mole, le sel de spectre Cl_{11}" apparaît encore, mais toujours mélangé au nouveau composé de spectre $Cl_{18'}$, tous les deux sont alors instables et font place au composé très basique $Cl_{135'}$ d'autant plus rapidement que la dilution est plus grande, l'état final est atteint pour une durée maximale de 200 h.

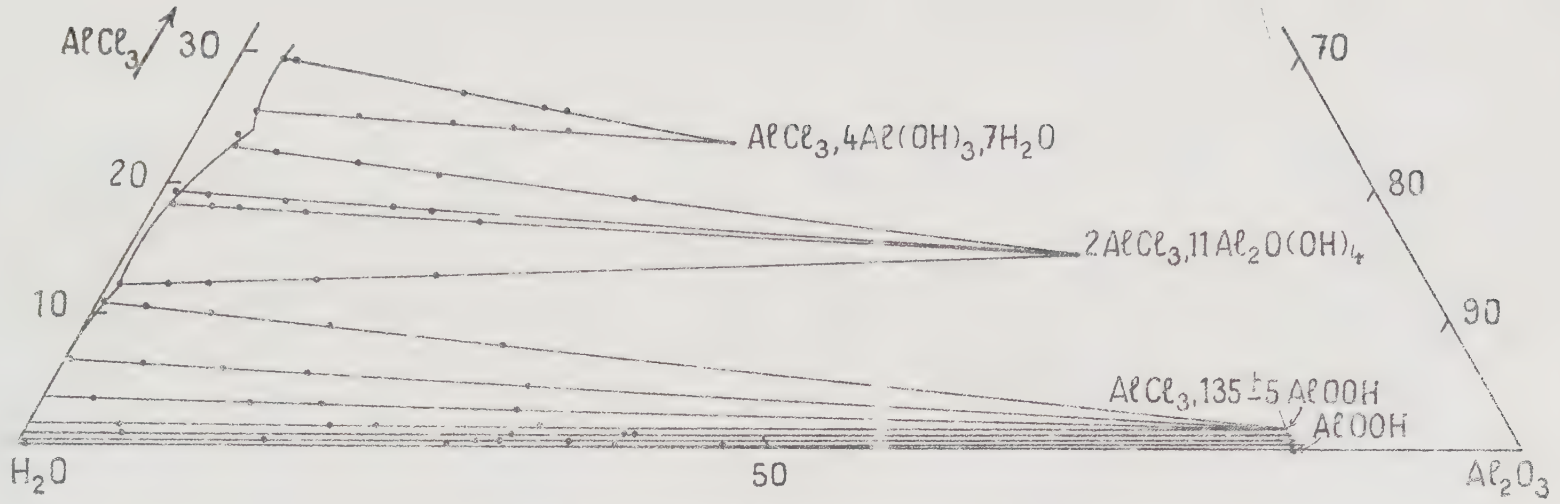


Figure 6 : Système $AlCl_3$-Al_2O_3-H_2O à 175°

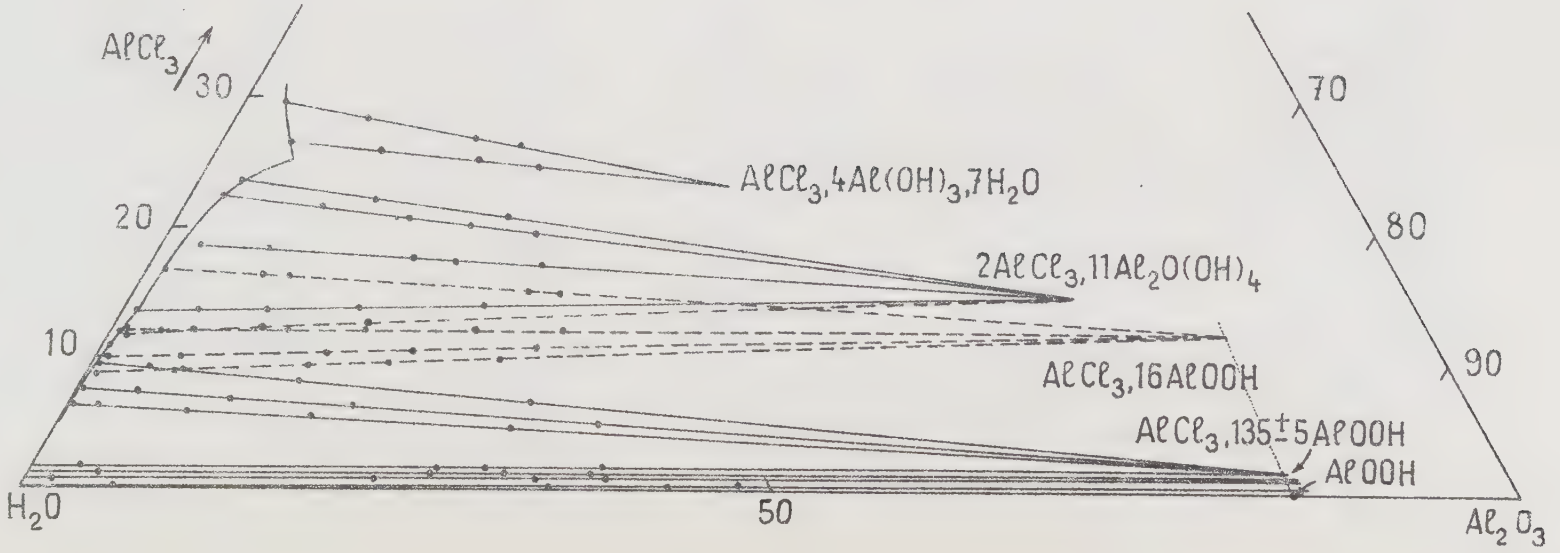


figure 7 : Système $AlCl_3$-Al_2O_3-H_2O à 200°

Cette phase très basique Cl_{135}' se forme directement à partir de l'alumine initiale, en 100 h, dans les solutions titrant de 0,5 à 0,1 mole. Au-dessous de 0,1 mole se développe la région des solutions solides du type $AlCl_3$, n AlOOH, n $>$ 135, qui à la limite tendent vers la boehmite. Dans l'eau pure, la boehmite ne se trouve encore qu'à l'état de traces dans l'alumine initiale, au bout d'un mois.

Les résultats analytiques sont représentés figure 6, p.16 et tableau 6, p.79.

Les 4 droites relatives au sel de spectre Cl_{11}" convergent en un point de coordonnées $AlCl_3$ = 14,9, Al_2O_3 = 62,9 et H_2O = 22,2 g %, ce qui correspond à la formule 2 $AlCl_3$, 11 Al_2O_3, 22 H_2O qui peut s'écrire 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$. Les raies du diagramme de rayons X de ce composé deviennent beaucoup plus nettes et beaucoup plus nombreuses, quand la durée des essais est prolongée jusqu'à 500 h, ce qui montre que le composé devient de mieux en mieux cristallisé.

Les coordonnées du point de rencontre de 4 droites relatives au composé très basique de spectre Cl_{135}' permettent de confirmer la formule $AlCl_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH proposée précédemment.

La formule du sel instable Cl_{16}' ne peut être déterminée à cette température, puisque ce chlorure ne peut être isolé dans ces conditions.

Essais à 200°.

La durée des essais a été le plus souvent de 1 à 10 h, elle a été prolongée jusqu'à 1000 h, pour transformer les composés intermédiaires ou vérifier la stabilité de certains sels.

Les composés obtenus à 175° se retrouvent tous à 200°, à l'exception du chlorure $Cl_{8,66}$.

Le composé Cl_{2-6} se forme encore dans les solutions très concentrées, en mélange avec $AlCl_3$, 6 H_2O, le sel Cl_{4-7} dans les solutions de teneurs comprises entre 2,25 et 1,95 moles.

Le sel Cl_{11}" apparaît dans les solutions titrant de 1,8 à 0,6 mole. Au-dessous de la concentration de 1,3 mole, il y a d'abord passage intermédiaire par le sel de spectre Cl_{16}'. Le sel Cl_{11}" est stable au bout de 1000 h jusqu'à la concentration de 0,95, à partir de 0,9 mole il devient instable et se change en composé très basique Cl_{135}'. La transformation de Cl_{16}' en Cl_{11}" puis de Cl_{11}" en Cl_{135}' est d'autant plus rapide que la dilution est plus grande, aussi dans les solutions diluées de 0,8 à 0,6 mole, la deuxième transformation commence avant que la première ne soit achevée et le sel Cl_{11}" ne peut plus être isolé.

Le sel de spectre Cl_{16}' se présente seul au bout d'1 h à 1 h 1/2 dans les solutions de concentrations comprises entre 1,3 et 0,6 mole, mais il est instable et fait toujours place au sel Cl_{11}", qui lui-même, comme il vient d'être signalé, donne le composé très basique Cl_{135}' à partir de 0,9 mole, toutefois au-dessus de 0,8 mole, cette dernière transformation est infiniment lente et encore incomplète au bout de 1000 h.

En milieu plus dilué, jusqu'à 0,1 mole, cette phase très basique se forme directement à partir de l'alumine initiale en 5 à 10 h.

En milieu encore plus dilué, au-dessous de 0,1 mole, les solutions solides de Cl_{135}' et de boehmite apparaissent.

Dans l'eau pure, au bout de 6 h, la boehmite se présente avec un diagramme exempt de raies étrangères.

Les résultats sont portés sur le diagramme triangulaire représenté figure 7, p. 16 (voir tableau 7, p.80).

Les droites relatives au sel de spectre Cl_{11}" se coupent bien en un point correspondant à la formule 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$. Comme à 175°, le diagramme, flou au début de la réaction, devient très net, quand la durée de l'essai est prolongé, décelant un composé bien cristallisé.

Le point de rencontre de 4 droites relatives au sel de spectre Cl_{16}' a pour coordonnées $AlCl_3$ = 12,2, Al_2O_3 = 74,6 et H_2O = 13,2 g %, ce qui permet d'écrire la formule $AlCl_3$, 16 AlOOH. Ce composé n'est jamais très bien cristallisé, son diagramme est toujours assez flou.

L'existence d'un composé défini $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH est confirmé par la convergence de 4 droites en un point représentatif de cette formule.

Dans le domaine des solutions solides, les droites de restes cessent d'être concourantes, les coordonnées de leurs points de rencontre avec la droite joignant les points représentatifs de $AlCl_3$, 16 AlOOH, $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH et AlOOH donnent la composition de ces solutions solides.

B - METHODE PAR REPRECIPITATION A PARTIR DE SOLUTIONS LIMPIDES D'ALUMINE, DANS LES SOLUTIONS DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

Essai à 25°.

Nous avons observé qu'au bout de quelques années, de gros cristaux ou des poudres fines apparaissaient dans des filtrats, conservés à 25° en vase clos, provenant de la préparation à l'ébullition des chlorures basiques Cl_{2-6} et Cl_{4-7}. Dans certains cas, ces phénomènes se sont produits même en présence de la phase solide initiale.

Nous avons donc été amenée à étudier les diverses précipitations obtenues à 25°, après des temps variables allant de quelques jours à quelques années, à partir de solutions homogènes et limpides d'alumine dans des solutions de chlorure d'aluminium de concentrations variées.

Pour préparer la solution de départ, 220 g d'alumine ont été versés dans une solution de chlorure d'aluminium bouillant à 121° (1 kg de $AlCl_3$, 6 H_2O et 800 ml d'eau) et l'ébullition maintenue pendant 24 heures. La solution a été filtrée pour éliminer les dernières traces d'alumine non dissoutes. Sa teneur en chlorure neutre était de 2,25 moles et l'alcalinité de l'ordre de 1,5 mole de $Al(OH)_3$ pour 1000 g.

Par dilution, nous avons pu préparer 15 solutions titrant de 2,2 à 0,08 moles de chlorure neutre. Une partie de la solution initiale et les liqueurs ainsi obtenues ont été placées dans une étuve à 25°.

Nous avons pu retrouver les composés formés accidentellement à partir de liqueurs mères datant de quelques années et compléter les résultats déjà obtenus, en particulier dans la détermination des zones de formation et l'établissement des formules, par une étude systématique.

La vitesse de précipitation décroît rapidement quand la dilution augmente, le premier cristal apparaît au bout de 2 à 3 jours dans la solution la plus concentrée, au bout de deux ans seulement dans une liqueur titrant 1 mole.

Les solutions les plus concentrées, de 2,3 à 2,1 moles, laissent déposer le sel de spectre $Cl_{1,6-7,5}$ sous forme de beaux cristaux solubles dans l'eau. Ces derniers se redissolvent très facilement dans leur liqueur mère, si on élève la température.

En milieu moins concentré, de 2,0 à 1,5 moles, apparaît un sel de spectre $Cl_{3,5-9}$ (1), puis, de 1,5 à 0,7 une phase désordonnée de diagramme très flou, qui évolue en fonction du temps pour donner un composé de spectre $Cl_{3,5-11}$ plus net et très voisin de $Cl_{3,5-9}$. Cette transformation peut demander plus de deux ans. De 1,15 à 0,7 mole, elle est encore en cours au bout de trois ans.

En milieu encore plus dilué, les liqueurs sont restées limpides 4 ans après leur préparation.

Les résultats sont groupés tableau 8,p.81 et figure 8, p.21.

Les trois droites relatives au sel de spectre $Cl_{1,6-7,5}$ sont concourantes au point de coordonnées $AlCl_3 = 33,9$, $Al_2O_3 = 20,7$ et $H_2O = 45,4$ g %. La formule s'écrit donc $AlCl_3$, 1,6 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O ou 5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O.

Ce composé peut être lavé rapidement à l'alcool et séché à l'air, les résultats analytiques donnent des rapports $^rCl = 1,152$ et $^rH_2O = 3,82$ qui confirment la formule.

Les 5 droites correspondant au sel de spectre $Cl_{3,5-9}$ et les 5 droites relatives au sel de spectre $Cl_{3,5-11}$ se coupent respectivement aux points de coordonnées $AlCl_3 = 23,5$, $Al_2O_3 = 31,4$ et $H_2O = 45,2$ g % et $AlCl_3 = 22,1$, $Al_2O_3 = 29,5$ et $H_2O = 48,4$ g %, ce qui permet d'écrire les formules 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O et 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 22 H_2O.

La phase désordonnée et les sels à 22 et 18 H_2O, lavés à l'alcool absolu et séchés à l'air, répondent à la composition du sel à 18 H_2O, leurs spectres sont identiques et ne diffèrent de celui du sel à 18 H_2O non lavé que par l'intensité des raies, dont certaines disparaissent.

La moyenne de 6 analyses du composé lavé et séché, correspondant indifféremment aux préparations de la phase désordonnée, des sels de spectre $Cl_{3,5-9}$ ou $Cl_{3,5-11}$ donnent les rapport $^rCl = 0,669 \pm 0,003$ et $^rH_2O = 3,18 \pm 0,02$ en accord avec la formule 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O.

---

(1) Dans un cas particulier, ce dernier est encore apparu dans une liqueur titrant 1,35 mole, en présence de $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O et aux dépens de ce dernier. Par ailleurs, le sel à 4 $Al(OH)_3$ se forme initialement en très petites quantités de 2,05 à 1,9 moles, avant précipitation du chlorure de spectre $Cl_{3,5-9}$. Sa courbe de solubilité est représentée par la ligne discontinue a du diagramme triangulaire (fig. 8).

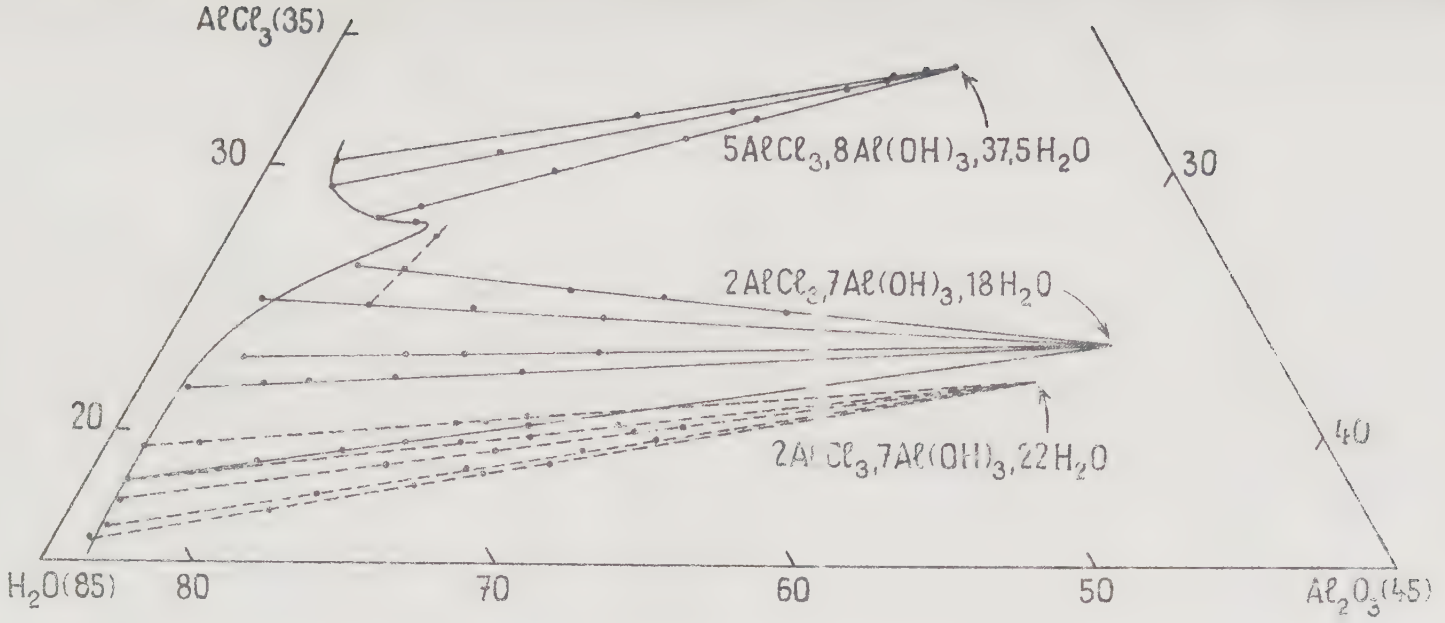


figure 8 : Système $AlCl_3$-Al_2O_3-H_2O à 25°

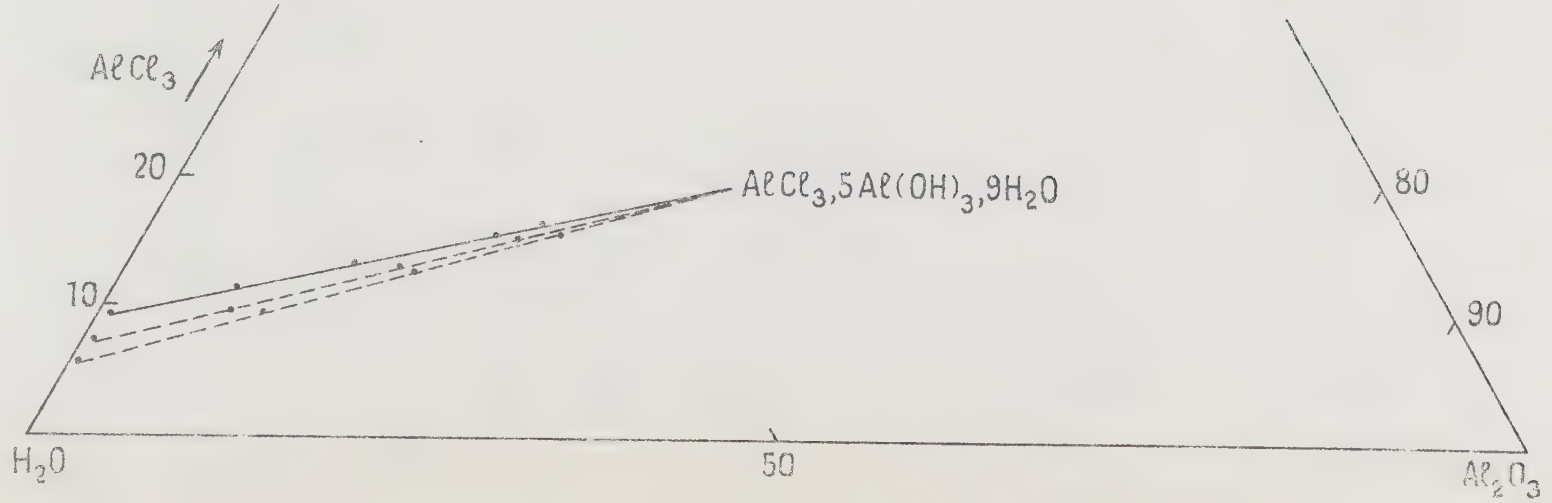


figure 9

Essais à 50°.

Les liqueurs, préparées de la même façon qu'à 25°, ont été maintenues un an dans une étuve à 50°.

Le chlorure le moins basique $Cl_{1,6-7,5}$ ne se forme plus, il fait place aux sels de spectres Cl_{2-6} et Cl_{4-7} dans les milieux les plus concentrés. Si la dilution augmente, le système se comporte comme à 25°.

Essais à 75°.

Les préparations ont été effectuées de la même manière qu'à 25°. La durée des essais a varié de 3 mois à 4 ans. En effet, si l'apparition des premiers cristaux a lieu au bout de 2 à 8 jours dans les solutions concentrées jusqu'à 1,4 mole, elle se fait attendre quelques mois en milieu dilué et même plus d'une année à partir des solutions de l'ordre de 0,9 mole.

Le composé Cl_{4-7} se retrouve dans un très large domaine de concentration, de 2,25 à 1,3 moles mais pas toujours seul. En effet, il précipite en mélange avec le sel Cl_{2-6} à la concentration de 2,25 moles, avec le sel $Cl_{3,5-9}$ à 1,4 mole et à 1,3 mole avec un composé nouveau de spectre Cl_{5-9} (1). Entre ces concentrations extrêmes, le sel Cl_{4-7} apparaît seul, mais à partir de 1,55 mole, au bout d'un certain temps, il fait place au sel de spectre $Cl_{3,5-9}$.

En milieu plus dilué, jusqu'à 0,65 mole, le chlorure nouveau de spectre Cl_{5-9}, à l'aspect moiré et brillant, se forme à l'état de pureté.

En milieu encore plus dilué, au-dessous de 0,4 mole, l'alumine reprécipite sous forme d'hydrargillite.

Les 3 droites de reste (voir figure 9, p.21 et tableau 9, p.81) relatives à une préparation du sel Cl_{5-9} et à deux dilutions de celle-ci, convergent en un point de coordonnées $AlCl_3 = 19,4$, $Al_2O_3 = 37,1$ et $H_2O = 43,5$ g %, ce qui permet d'écrire la formule $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O.

Le rapport du chlore à l'aluminium du composé lavé à l'alcool et non séché est égal à 0,507, très voisin du rapport théorique 0,501.

---

(1) 4 ans après, il demeure encore en mélange avec le sel Cl_{5-9}.

TABLEAU B

Système $AlBr_3$ - Al_2O_3 - H_2O

Température	Durée	Concentration des solutions en mole de $AlCl_3$ pour 1000 g	Spectre de Rayons X
ébullition	50 à 100 h	1,95 à 1,7	Br_{2-6}
	50 à 500 h	1,65 à 1,2	$Br_{3,5-7}$ ou Br_{4-6}
	100 h	<1,2	A
75°	2 mois	1,9 à 1,7	Br_{2-6}
	2 à 8 mois	1,65 à 1,3	$Br_{3,5-7}$
	8 mois	<1,3	A
100°	15 jours	1,9 à 1,7	Br_{2-6}
	15 jours	1,6 à 1,25	$Br_{3,5-7}$ + Br_{4-6}
	3 mois	<1,2	A
125°	100 h	1,9 à 1,7	Br_{2-6}
	100 h à 1 mois	1,65 à 1,5	$Br_{3,5-7}$ + Br_{4-6}
	100 h	1,5 à 1,25	Br_{4-6}
	1 mois	1,15 à 1,0	Br_{10}
	3 mois	<0,9	A
150°	50 h	1,9 à 1,7	Br_{2-6}
	50 h	1,65 à 1,3	Br_{4-6}
	100 h	1,2 à 1,1	Br_{10}
	200 h	0,95 à 0,55	Br_{16}'
	500 h	0,85 à 0,07	Br_{135}'
	500 h	<0,07	S
175°	50 h	1,9 à 1,8	Br_{2-6}
	50 h	1,7 à 1,4	Br_{4-6}
	100 h	1,3 à 1,1	Br_{11}''
	100 à 20 h	1,0 à 0,55	Br_{16}'
	1000 à 50 h	1,0 à 0,55	Br_{135}'
	50 h	0,55 à 0,02	
	50 à 200 h	<0,02	S
200°	1 h	>1,8	Br_{2-6}
	1 h	1,75 à 1,4	Br_{4-6}
	1 h	1,3 à 0,55	Br_{16}'
	100 h	1,3 à 1,1	Br_{11}''
	1 h	0,55	Br_{16}' + tr Br_{135}' + tr A
	500 à 10 h	1,15 à 0,55	Br_{135}'
	10 h	0,55 à 0,09	
	10 h	<0,09	S

V - FORMATION DES BROMURES BASIQUES D'ALUMINIUM

L'étude a été conduite de manière analogue à celle des chlorures, par action de l'hydroxyde d'aluminium sur les solutions de bromure d'aluminium en fonction de la concentration des réactifs, du temps et de la température.

A - METHODE PAR ACTION DIRECTE DE L'HYDROXYDE SUR LES SOLUTIONS DE BROMURE NEUTRE.

Les résultats donnés ci-après sont groupés dans le tableau B.

Essais à la température d'ébullition des solutions.

Les mélanges d'alumine et de solutions de bromure neutre ont été maintenus à l'ébullition pendant des temps allant de 50 à 500 heures.

Le titre des solutions a varié de 0 à 1,95 mole de chlorure neutre, la quantité d'alumine ajoutée de 38 à 380 g pour 1000 g de $AlBr_3$, 6 H_2O, la température de 100 à 137°.

Il n'y a plus ici, comme dans le cas des chlorures, dissolution complète de l'alumine avant reprécipitation.

Ces essais nous ont permis de déceler trois bromures basiques de diagrammes caractéristiques Br_{2-6}, $Br_{3,5-7}$ et Br_{4-6}.

Dans les solutions très concentrées, de 1,95 à 1,7 mole, le sel de spectre Br_{2-6} apparaît par addition de 38 à 86 g d'$Al(OH)_3$ pour 1000 g de bromure neutre à 6 H_2O. Sa zone de formation est beaucoup plus étendue que celle du chlorure Cl_{2-6} dont il semble isomorphe.

Au-dessous de ces concentrations, de 1,65 à 1,2 mole, la réaction engendre deux phases solides de spectres $Br_{3,5-7}$ et Br_{4-6}, de stabilité comparable, dont la plus basique se forme si le système initial comporte beaucoup d'alumine. En effet, pour des additions initiales variant de 100 à 190 g d'$Al(OH)_3$ pour 1000 g de $AlCl_3$, 6 H_2O quand on va des solutions les plus concentrées aux solutions les plus diluées, on obtient le composé de spectre $Br_{3,5-7}$. Mais si la quantité d'alumine ajoutée varie suivant la dilution de 190 à 380 g d'$Al(OH)_3$ pour 1000 g, c'est le sel de spectre Br_{4-6} qui prend naissance.

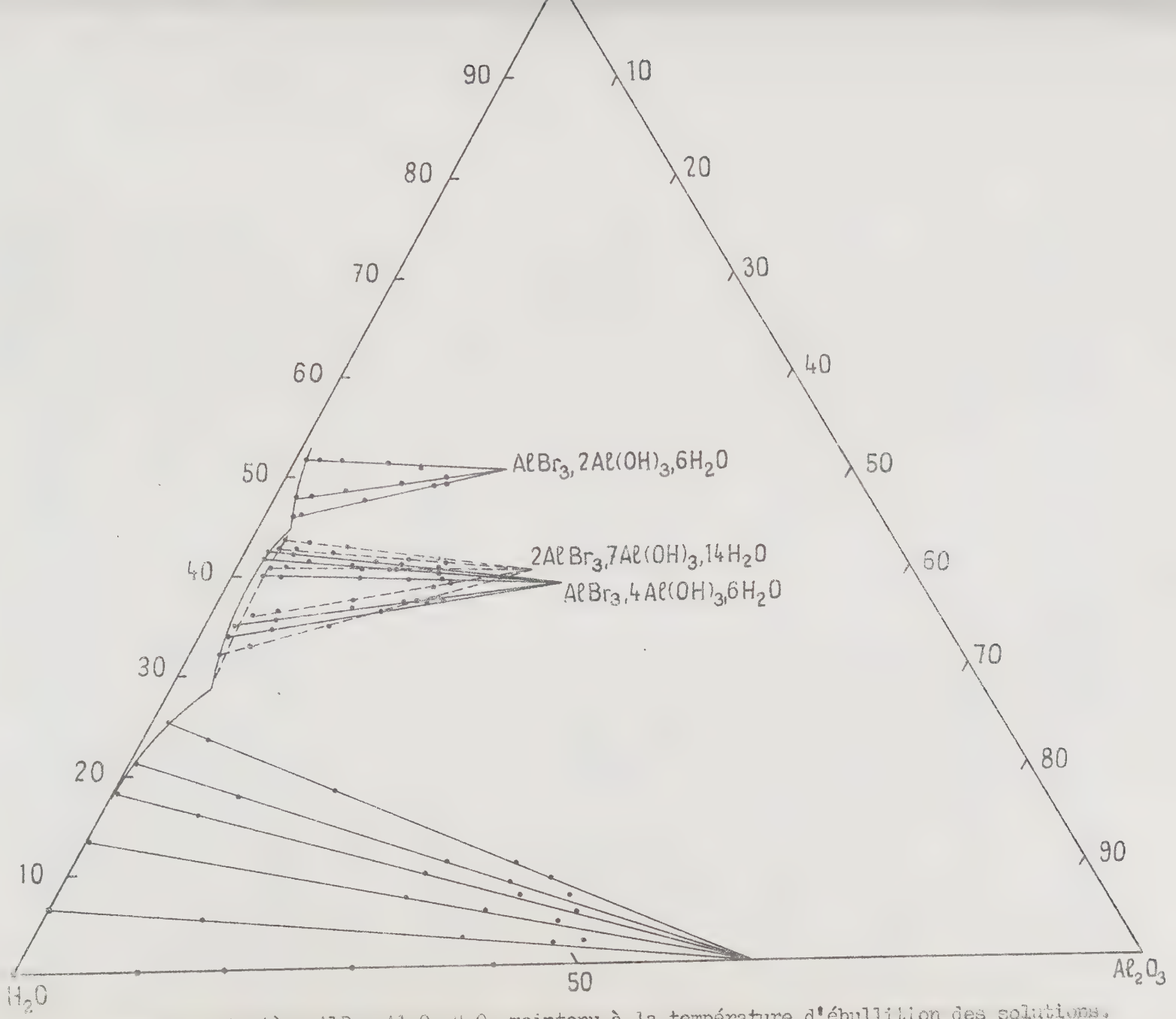


Figure 10 : Système $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O, maintenu à la température d'ébullition des solutions.

Dans les solutions les plus diluées, de titre inférieur à 1,1 mole, l'alumine introduite ne se transforme plus et il subsiste un mélange d'hydrargillite et de bayerite.

La composition chimique des phases solides et liquides a été étudiée par la méthode des restes (voir figure 10,p.25 et tableau 10,p,82) après refroidissement du système pendant 5 jours à 25°.

Les 3 droites relatives au sel de spectre Br_{2-6} se coupent au point de coordonnées $AlBr_3 = 50,3$, $Al_2O_3 = 19,1$ et $H_2O = 30,6$ g %, qui correspond à la formule $AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O.

D'autre part l'analyse chimique de ce composé, lavé à l'alcool absolu et séché à l'air à poids constant, confirme bien ce résultat :

$$r_{Br} = 1,002 \pm 0,003 \quad \text{et} \quad r_{H_2O} = 3,003 \pm 0,006.$$

Les deux faisceaux de 5 droites relatifs aux sels de spectres $Br_{3,5-7}$ et Br_{4-6} permettent d'écrire les formules 2 $AlBr_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O et $AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O. Mais pour différencier rigoureusement ces deux phases qui peuvent apparaître simultanément dans la même zone de concentration, l'étude des équilibres a été reprise en opérant à température constante, en vase clos, de 75 à 150°.

Essais à 75°.

La durée des essais à varié de 2 à 8 mois. En effet la vitesse de réaction décroît rapidement avec la concentration.

Seuls, les bromures de spectres Br_{2-6} et $Br_{3,5-7}$ apparaissent à cette température.

Le sel Br_{2-6} se retrouve dans les solutions très concentrées titrant plus de 1,7 mole. Le défaut d'agitation du à la méthode utilisée est ici gênant, en effet le bromure Br_{2-6} forme dans le fond de la bouteille une croûte très dure, qui retient des inclusions du composé plus basique. Dès son apparition, il faut l'écraser au mortier, et plusieurs fois à quelques jours d'intervalle, pour obtenir le composé Br_{2-6} très pur.

Dans les solutions moyennement concentrées, de 1,65 à 1,3 mole, le bromure $Br_{3,5-7}$ prend seul naissance, quelle que soit l'addition d'alumine initiale. A la concentration de 1,3 mole, il faut attendre 8 mois pour que disparaissent les dernières traces d'alumine non transformée.

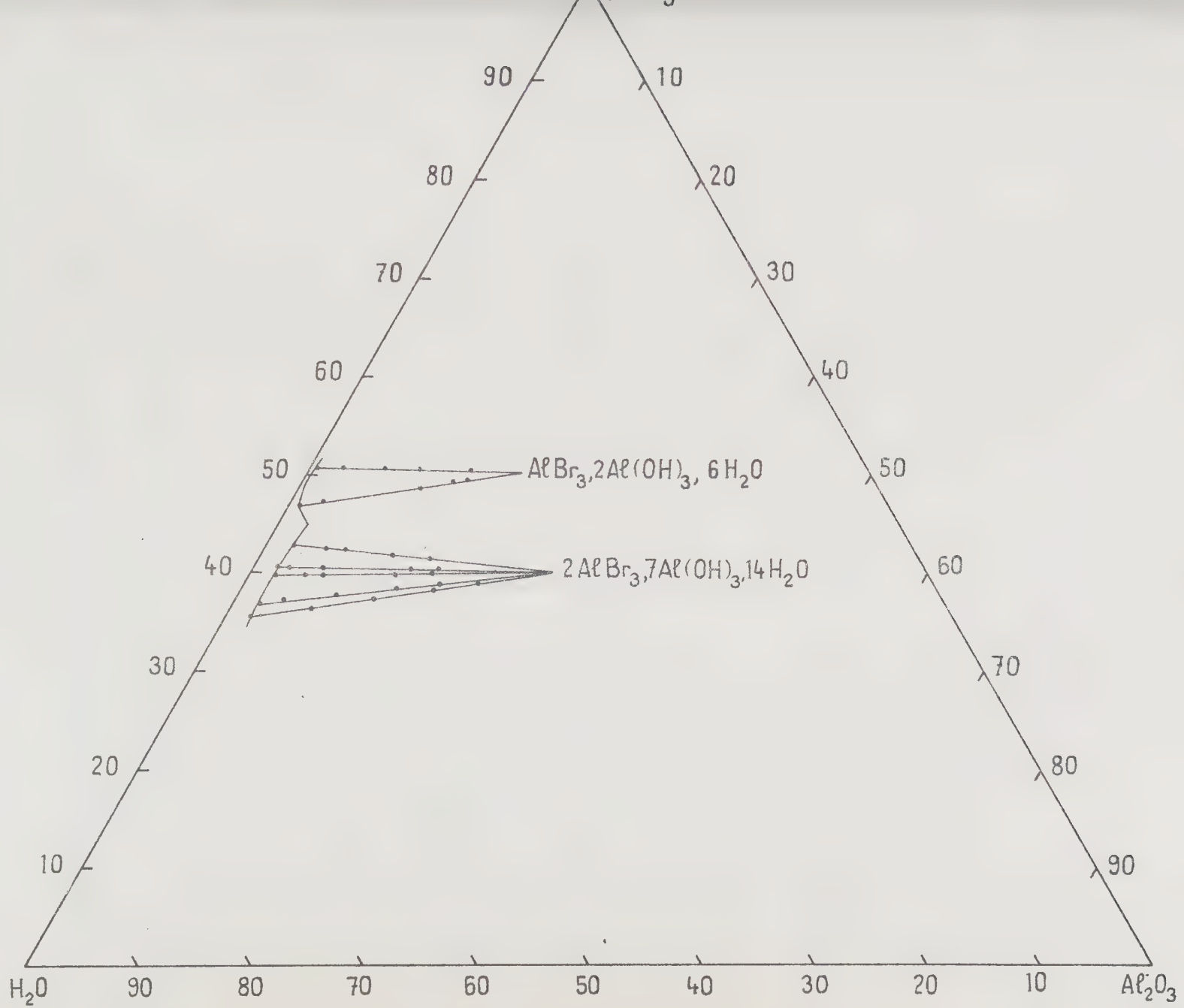


Figure 11 : Système $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O à 75°.

En milieu encore plus dilué, l'alumine initiale persiste.

La méthode des restes (voir figure 11, p.27 et tableau 11, p.83) a été appliquée aussitôt après refroidissement rapide du système.

Les droites de restes correspondant aux préparations du sel Br_{2-6} passent bien par le point représenté par la formule $AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O.

Le point de rencontre des 5 droites relatives au sel de spectre $Br_{3,5-7}$ a pour coordonnées $AlBr_3 = 40,1$, $Al_2O_3 = 26,8$ et $H_2O = 33,1$ g %, ce qui confirme bien la formule 2 $AlBr_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O précédemment attribuée.

Essais à 100°.

La durée des essais a été comprise entre 15 jours et 3 mois.

Dans les solutions très concentrées, au-dessus de 1,7 mole, le bromure Br_{2-6} se retrouve. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il faut, comme à 75°, prendre la précaution d'écraser au mortier, dès son apparition, la croûte formée.

En milieu moins concentré, de 1,6 à 1,25 mole, les deux sels basiques $Br_{3,5-7}$ et Br_{4-6} apparaissent. Les mélanges, beaucoup plus riches en $Br_{3,5-7}$ qu'en Br_{4-6} dans les solutions concentrées, deviennent très riches en Br_{4-6} en milieu plus dilué. Ils n'évoluent pas sensiblement avec le temps et ne semblent que très peu influencés par la richesse initiale du système en alumine.

En dessous de 1,2 mole, l'alumine ne se transforme plus.

Essais à 125°.

La durée des essais a varié de 100 h à un mois.

Les trois sels de spectres Br_{2-6} , $Br_{3,5-7}$, Br_{4-6} , ainsi qu'un bromure nouveau de spectre Br_{10} ont été décelés.

Le sel Br_{2-6} se forme en milieu très concentré au-dessus de 1,7 mole. Les mêmes précautions que précédemment doivent être prises.

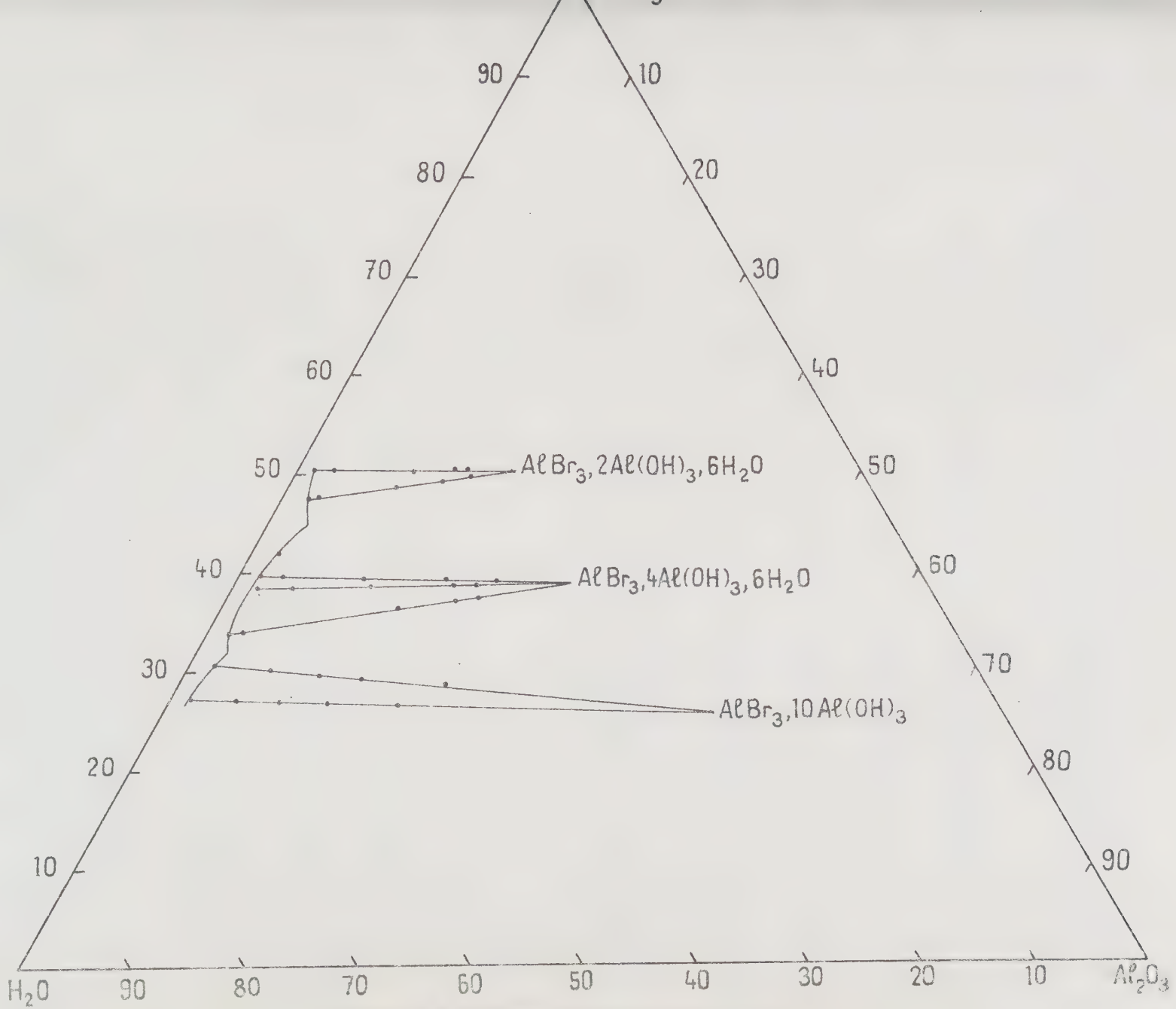


Figure 12 : Système $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O à 125°.

Dans les solutions titrant de 1,65 à 1,5 mole, se retrouve un mélange des deux sels $Br_{3,5-7}$ et Br_{4-6}, mais dans les solutions titrant de 1,5 à 1,25 mole, le composé le plus basique Br_{4-6} apparaît généralement seul.

En milieu plus dilué, dans un domaine d'existence assez étroit de 1,15 à 1,0 mole, le nouveau sel basique Br_{10} est obtenu à l'état de pureté au bout d'un mois.

En milieu très dilué, l'alumine initialement introduite subsiste.

Les résultats sont portés sur un diagramme triangulaire (voir figure 12, p.29 et tableau 12, p.83).

Les droites de restes relatives aux composés $AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$,6 H_2O et $AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O confirment bien ces formules.

Celles relatives au bromure nouveau Br_{10} se coupent au point de coordonnées $AlBr_3$ = 25,5, Al_2O_3 = 48,8 et H_2O = 25,7 g %, la formule peut donc s'écrire $AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$. De plus l'analyse du composé lavé mais non séché donne un rapport du brome à l'aluminium de 0,272, voisin du rapport théorique 0,273.

Essais à 150°.

La durée des essais a varié de 50 à 500 h.

Les bromures Br_{2-6}, Br_{4-6}, Br_{10} déjà trouvés et deux nouveaux sels de spectres Br_{16}' et Br_{135}' ont été isolés.

Comme aux températures inférieures, le sel Br_{2-6} se forme dans les solutions plus concentrées que 1,7 mole. La phase solide est écrasée au mortier, deux fois, au cours de la préparation.

Dans les solutions titrant de 1,65 à 1,3 mole, le bromure basique Br_{4-6} apparaît seul, quelles que soient les quantités d'alumine ajoutées. Ensuite, entre 1,2 et 1,1 mole, le composé de spectre Br_{10} se retrouve.

Dans les solutions plus diluées, de 0,95 à 0,55 mole, on obtient un sel nouveau de spectre assez flou Br_{16}', presque semblable à celui du chlorure Cl_{16}'. Comme ce dernier, le bromure Br_{16}' n'est qu'un composé intermédiaire, il se transforme, d'autant plus rapidement que la dilution est plus grande, en un composé très basique de spectre Br_{135}' tout à fait identique à celui du chlorure $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH, néanmoins sa durée d'existence est suffisamment longue pour qu'on puisse l'isoler facilement.

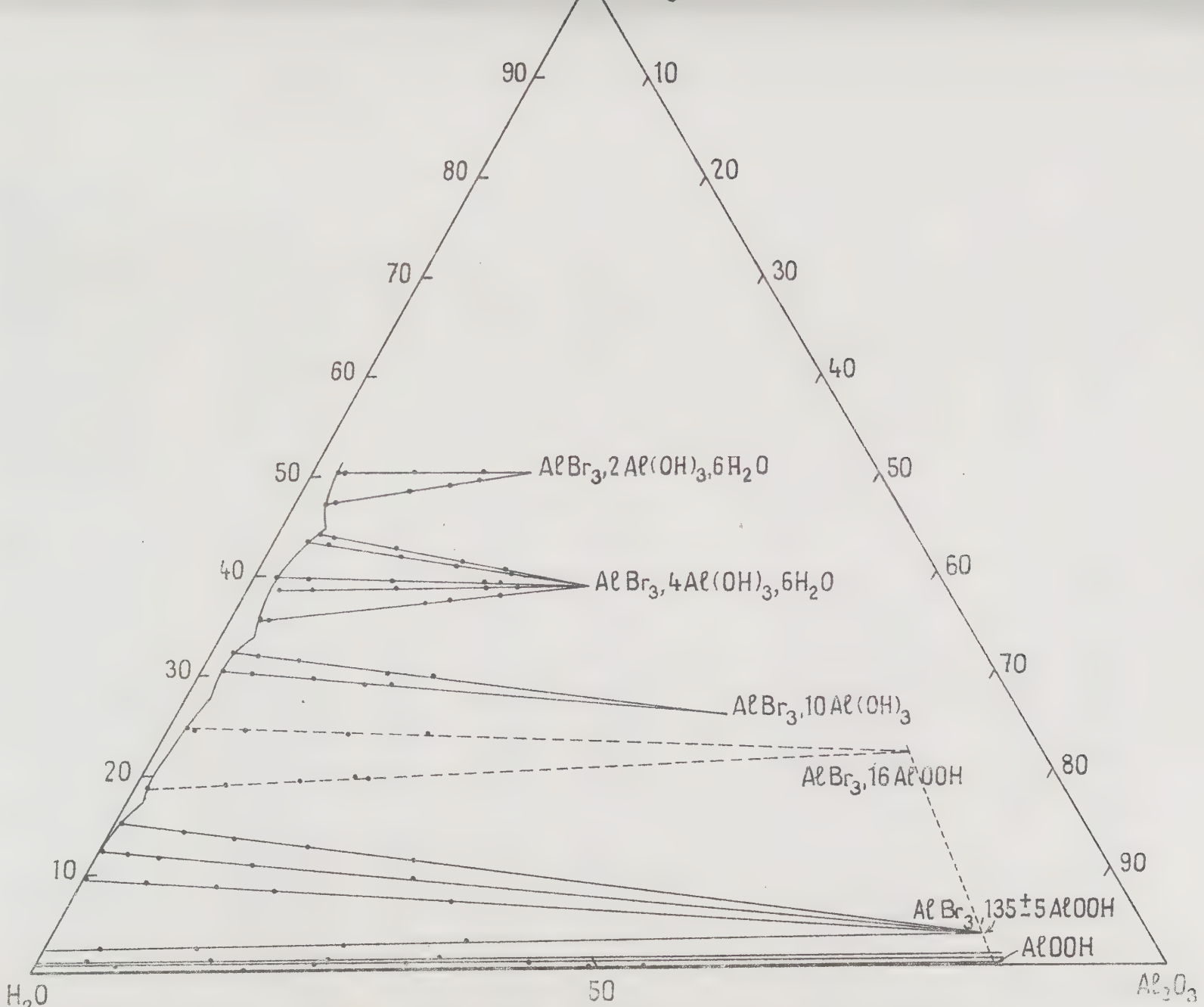


Figure 13 : Système $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O à 150°.

En milieu plus dilué, jusqu'à 0,07 mole, le composé très basique $Br_{135'}$ se forme directement à partir de l'alumine initiale. Son apparition semble légèrement accélérer la vitesse de réaction.

Dans les solutions de concentration inférieure à 0,07 mole, prennent naissance des phases basiques dont le diagramme tend vers celui de la boehmite.

La méthode des restes (voir figure 13, p.31 et tableau 13, p.84) appliquée aux systèmes refroidis très rapidement, permet de confirmer les formules déjà déterminées : $AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O, $AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O et $AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$, d'attribuer aux nouveaux bromures de spectres $Br_{16'}$ et $Br_{135'}$ les formules $AlBr_3$, 16 AlOOH et $AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH, comme il sera précisé ultérieurement, et de considérer les phases solides formées au-dessous de 0,07 mole comme des solutions solides de $AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH et de boehmite.

Essais à 175°.

La durée des essais a été primitivement fixée à 50 h, elle a été diminuée à 20 h pour saisir les phases intermédiaires ou augmentée de 100 à 1000 h pour assurer la transformation de ces phases intermédiaires ou vérifier la stabilité des composés.

Tous les bromures obtenus à 150° se retrouvent à 175°, excepté le sel de spectre Br_{10}, qui est remplacé par un composé de spectre assez flou et mal défini $Br_{11''}$.

Les sels Br_{2-3} et Br_{4-5} se forment encore, le premier dans les solutions concentrées au dessus de 1,8 mole et le second de 1,7 à 1,4 mole.

Ensuite, dans un domaine très étroit de 1,3 à 1,1 mole, apparaît le nouveau composé de spectre $Br_{11''}$, il se présente sous une forme très colloïdale et gélatineuse, très difficile à séparer de sa liqueur mère. Il est très mal cristallisé, comme le montre du reste son diagramme flou, et le demeure même si on prolonge la durée de l'essai jusqu'à 500 h.

Dans les solutions titrant de 1 à 0,55 mole, on obtient le sel de spectre $Br_{16'}$, mais ce composé est instable et, comme à 150°, fait place en fonction du temps au composé très basique $Br_{135'}$. La transformation est plus rapide qu'à 150° et sa vitesse augmente beaucoup en fonction de la dilution, en effet, si la concentration de 1 mole le composé $Br_{135'}$ contient encore des traces d'impuretés au bout de 1000 h, à celle de 0,55 mole il en est tout à fait dépourvu au bout de 50 h. Entre ces deux

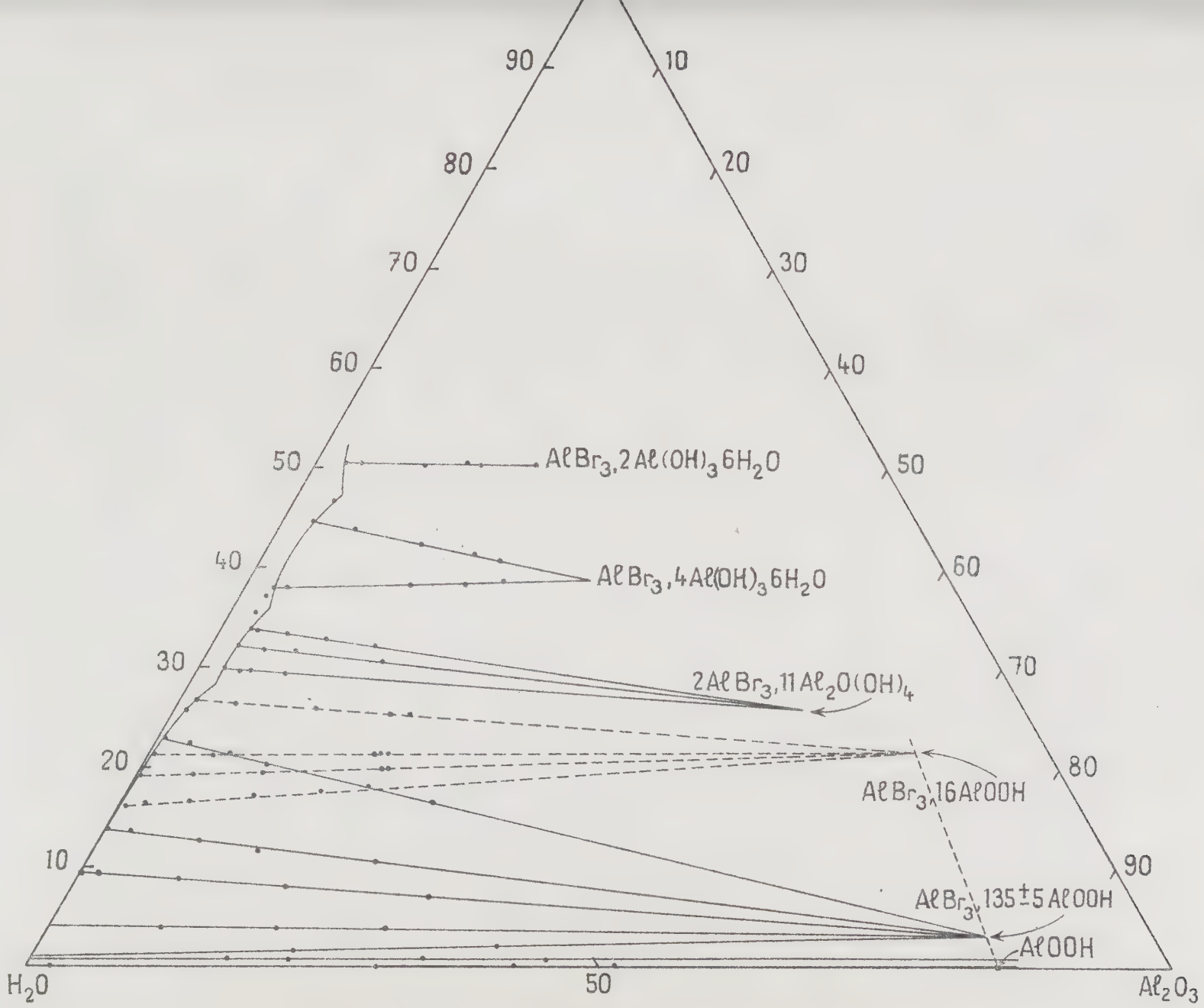


Figure 14 : Système $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O à 175°.

extrêmes, les premières traces de $Br_{135'}$ sont déjà apparues au bout de 100 h dans une solution titrant 0,85 mole et de 50 h dans une autre titrant 0,70 mole. Néanmoins on peut facilement isoler le sel de spectre $Br_{16'}$ en limitant la durée des essais, jusqu'à la concentration de 0,55 où $Br_{135'}$ apparaît avant que l'alumine initiale ne soit totalement transformée. Ce composé très basique $Br_{135'}$ se forme encore à partir de l'alumine jusqu'en milieu très dilué titrant 0,02 mole. Il a donc un très grand domaine d'existence.

En dessous de 0,02 mole, les phases solides ont un diagramme isomorphe de celui de $Br_{135'}$ et de la boehmite.

La méthode des restes a été appliquée aussitôt après refroidissement du système (voir figure 14, p.33 et tableau 14, p.85).

Toutefois les résultats obtenus en ce qui concerne le sel de spectre $Br_{11''}$ ne sont pas absolument probants, car la zone de formation de ce composé est très étroite, donc les droites très rapprochées. De plus ce bromure, très gélatineux, est difficile à séparer de sa liqueur mère, de telle sorte que les points des droites sont tous assez voisins de celui de la liqueur mère et en tout cas très éloignés du point d'intersection des droites qui pourrait correspondre à la formule $2\ AlBr_3$, $11\ Al_2O(OH)_4$. Pour vérifier cette formule, nous avons effectué quelques essais à 185°, dans l'espoir d'obtenir un composé mieux cristallisé. En effet à cette température, le diagramme $Br_{11''}$ est légèrement plus net et le sel moins colloïdal, les droites de restes, plus faciles à faire, se coupent sans alternative au point de coordonnées $AlBr_3 = 26,0$, $Al_2O_3 = 54,8$ et $H_2O = 19,2$ g %, ce qui confirme la formule donnée ci-dessus (voir figure 15, p.35 et tableau 15, p.86).

D'autre part la moyenne de 2 analyses du composé lavé, préparé à 185°, donne un rapport du brome à l'aluminium de 0,252, voisin du rapport théorique 0,250.

Le point de rencontre de 4 droites relatives au sel $Br_{16'}$ a pour coordonnées $AlBr_3 = 21,7$, $Al_2O_3 = 66,6$ et $H_2O = 11,6$ g %, la formule peut donc bien s'écrire $AlBr_3$, 16 AlOOH.

Quant au composé très basique $Br_{135'}$, toutes les droites qui le concernent intéressent une très large zone de concentration et convergent toutes au point représenté par la formule $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH dont les coordonnées sont $AlBr_3 = 3,2$, $Al_2O_3 = 82,2$ et $H_2O = 14,6$ g %.

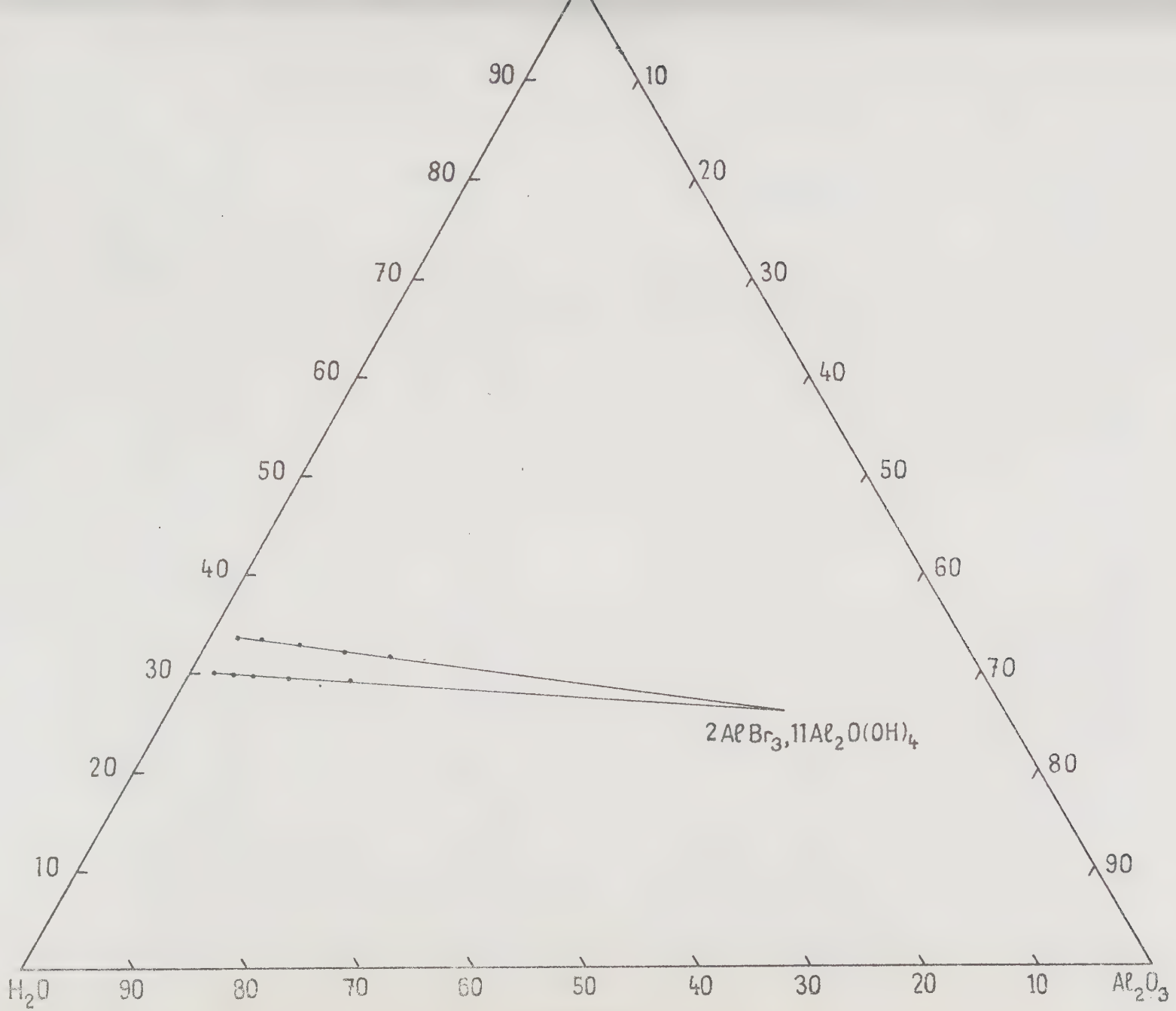

90
10
80
20
70
30
60
40
50
50
40
60
30
70
20
80
10
90
$2AlBr_3, 11Al_2O(OH)_4$
H_2O
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Al_2O_3

Figure 15.

Ni le pourcentage d'alumine, ni la durée des essais n'influent sur la composition de ce composé. Or celle-ci en fait varier de façon considérable, dans la proportion de 1 à 10 la quantité d'alumine ajoutée, les résultats ne changent pas. Si on effectue deux essais dans les mêmes conditions, mais en multipliant par 4 la durée de l'un par rapport à l'autre, les droites relatives aux deux préparations coïncident.

Tout cela permet de conclure que le sel de spectre $Br_{135'}$ est bien un composé défini malgré sa faible teneur en brome.

Dans les solutions encore plus diluées, comme à 150°, les droites cessent d'être concourantes. On peut admettre qu'il s'agisse de solutions solides de $AlBr_3$, 155 ± 5 AlOOH et d'AlOOH dont la composition est donnée par le point d'intersection des droites de restes avec la droite joignant les points représentatifs de $AlBr_3$, 16 AlOOH, $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH et AlOOH. Dans ce cas encore, la durée des essais n'a aucune influence sur la composition des phases solides, ni la quantité d'alumine sur leur nature. Le diagramme de ces phases solides, comme nous l'avons vu, isomorphes de $Br_{135'}$ et d'AlOOH, varie d'une manière continue d'un spectre à l'autre, la deuxième raie des doublets devient perceptible quand le rapport d'AlOOH à $AlBr_3$ est de l'ordre de 210.

Essais à 200°.

La durée des essais a été comprise entre 1 et 1000 h. L'alumine est entièrement transformée en 1 heure jusqu'à la concentration de 0,6 mole et en 10 h au-dessous. Mais il a été nécessaire dans certains cas de prolonger les essais pour éliminer les phases intermédiaires et vérifier la stabilité des composés.

Les sels basiques formés sont les mêmes qu'à 175°.

Le sel Br_{2-3} est obtenu dans les solutions concentrées titrant plus de 1,8 mole et le sel Br_{4-6}, de 1,75 à 1,4 mole.

En milieu plus dilué, de 1,3 à 0,55 mole, au bout d'une heure, le sel $Br_{18'}$ prend naissance à l'état de pureté, mais il est très instable et déjà en voie d'évolution au bout de 5 h. Il donne le composé très basique $Br_{135'}$, toutefois au dessus de la concentration de 1 mole, la transformation se fait par l'intermédiaire du sel de spectre $Br_{11''}$, elle s'arrête à ce stade dans les conditions de stabilité de ce dernier (1, 3 mole).

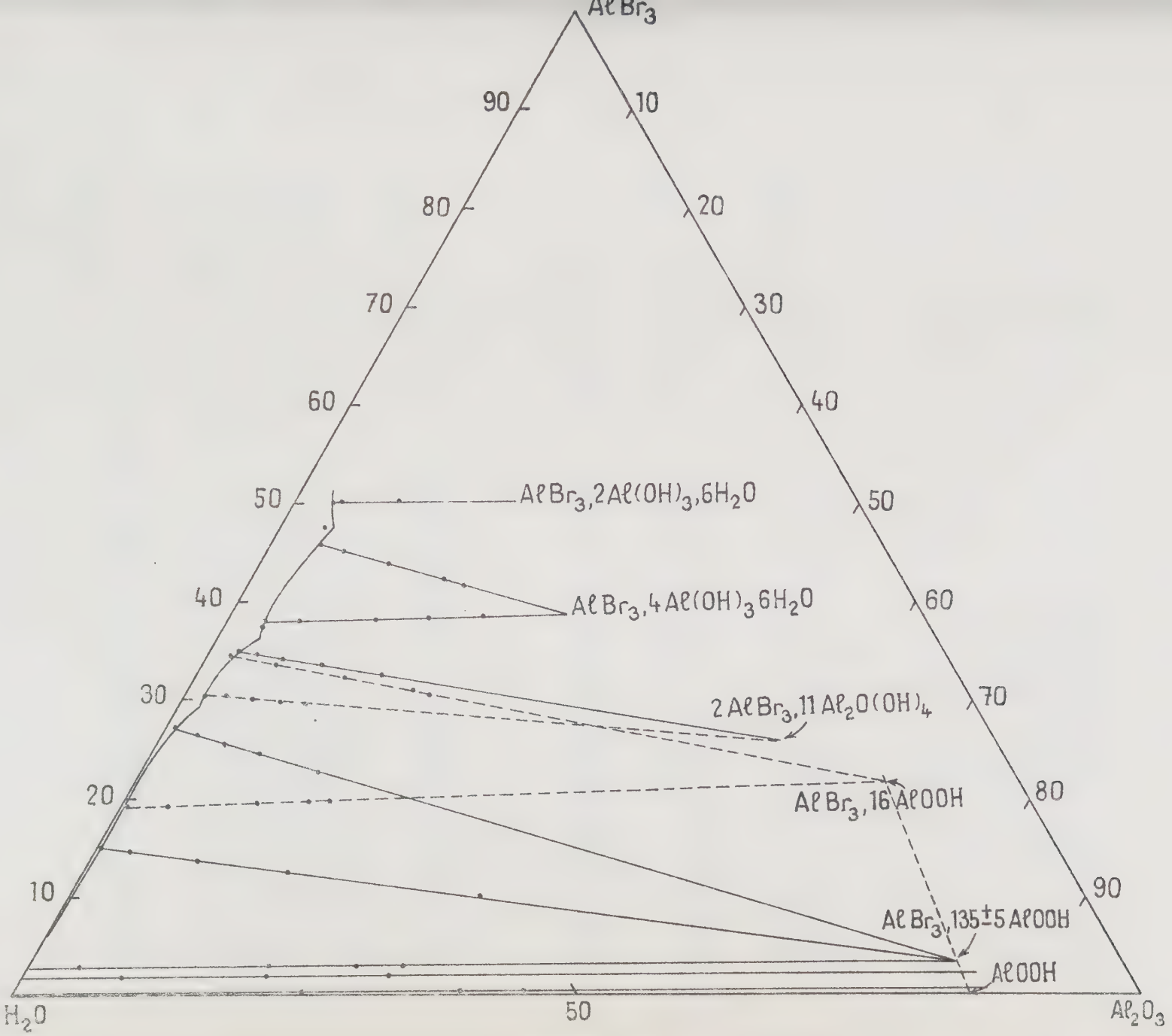


Figure 16 : Système $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O à 200°.

Le sel Br_{11}" se retrouve donc seul au bout de 100 h dans les solutions titrant de 1,3 à 1,1 mole. A 1,3 mole, il est stable même après 1000 h, mais à partir de 1,15 mole, il devient instable et fait place au composé très basique Br_{135}' . Cette dernière transformation, d'abord très lente (dans une solution titrant 1,15 mole, après 500 h, il n'y a encore que de faibles quantités de Br_{135}'), croît très vite quand la dilution augmente ; à la concentration de 1 mole, Br_{11}" apparaît encore intermédiairement, mais ne peut plus être isolé. A 200°, le spectre Br_{11}" devient très net au bout de 200 à 300 h, ce bromure est beaucoup mieux cristallisé.

Le composé très basique Br_{135}' se présente donc comme la phase stable dans une très grande zone allant de 1,15 à 0,09 mole. En milieu extrêmement dilué, au dessous de 0,09 mole, s'étend le domaine des solutions solides de Br_{135}' et de boehmite.

La méthode des restes (voir figure 16, p.37 et tableau 16, p.86) appliquée aux systèmes rapidement ramenés à la température ordinaire, a permis de confirmer les formules précédemment données.

B - METHODE PAR REPRECIPITATION A PARTIR DE SOLUTIONS DE BROMURE NEUTRE SATUREES D'ALUMINE.

Essais à 25°.

Nous avons recherché l'existence de bromures analogues aux chlorures obtenus par reprécipitation à 25° de solutions homogènes et limpides d'alumine et de chlorure d'aluminium.

Mais dans le cas des bromures, l'alumine est beaucoup moins soluble. Pour obtenir une solution aussi basique que possible, 8 g d'alumine ont été dissouts dans 100 ml d'une solution saturée à froid de bromure d'aluminium titrant environ 1,9 mole, en tube scellé, à 200°, pendant 8 jours. Les quelques cristaux de Br_{2-6} formés ont été éliminés par filtration. L'alcalinité initiale n'est ici que de 0,6 mole d'$Al(OH)_3$ pour 1000 g de solution, alors qu'elle peut atteindre 1,5 mole d'$Al(OH)_3$ pour 1000 g dans une solution de chlorure.

Différents échantillons de cette solution ont été placés dans une étuve à 25°. L'un d'eux a été ensemencé d'un gros cristal de chlorure $Cl_{1,6-7,5}$.

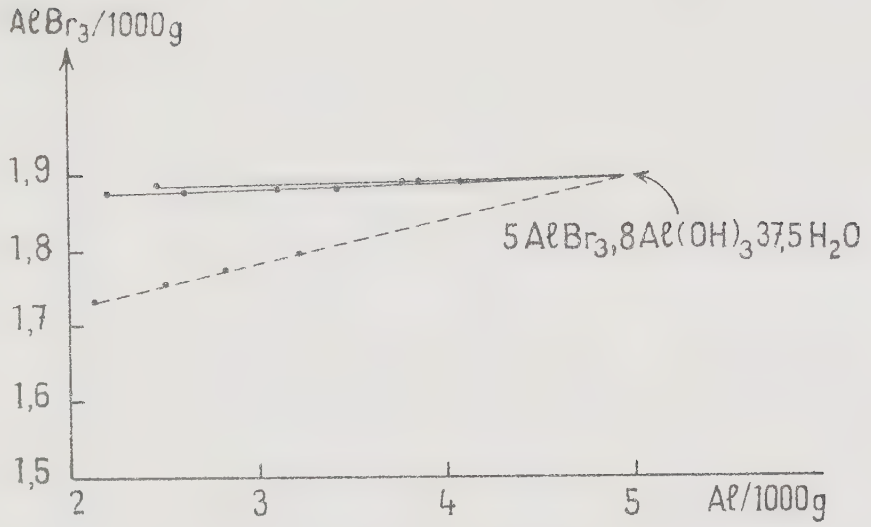


Figure 17.

La cristallisation est très lente. Au bout de 3 mois, on observe une fine pellicule, qui adhère fortement au verre sur toute la surface mouillée par la solution. Cette pellicule n'augmente pas ensuite sensiblement de volume avec le temps. Elle est de même importance dans la bouteille ensemencée avec un cristal de chlorure et ce dernier est resté intact.

Dans une préparation non ensemencée, un prélèvement a été effectué au bout de 6 mois pour examen aux rayons X et a permis d'obtenir un diagramme particulièrement net et riche en raies. Dans les jours suivants, nous avons observé une précipitation relativement abondante en fins cristaux, dont le diagramme était identique au précédent (1). Cette précipitation a été amorcée par le frottement sur le verre nécessaire pour détacher une partie de la pellicule fortement adhérente. En effet nous avons pu reproduire cette précipitation dans un autre essai, en frottant les parois du récipient avec une spatule en nickel.

Nous avons pu alors appliquer la méthode des restes à ces deux préparations, mais nous avons obtenu nécessairement deux droites presque confondues, puisque la solution de départ était la même. Néanmoins ces droites passent exactement par le point représenté par la formule 5 $AlBr_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O, analogue à celle du chlorure.

Pour assurer ce résultat, nous avons dilué l'un des essais précédents avec de l'alcool absolu, le bromure $Br_{1,6-7,5}$ étant beaucoup moins soluble dans l'alcool que dans l'eau et les quantités de cristaux dont nous disposions étant très faibles. (Un essai prealable identique à été fait avec le chlorure analogue qui peut être produit facilement en grande quantité et dont la formule est bien établie. La droite de restes relative à cet essai coupe bien les autres droites correspondant à $Cl_{1,6-7,5}$ au point représentatif de la formule).

[illegible] de $Br_{1,6-7,5}$ diluée d'alcool coupe [illegible] de coordonnées $AlBr_3$ = 1,897 et [illegible] bien à la formule précédemment donnée (voir figure 17, p.39 et tableau 17, p.87).

L'analyse [illegible] une faible quantité de ce bromure lavé à l'alcool absolu donne un rapport du brome à l'aluminium de 1,152, très voisin du rapport théorique 1,15[illegible].

---

(1) Cette précipitation continue à grossir avec le temps, mais au bout d'un mois et demi, des traces de Br_{2-6} apparaissent dans le diagramme du nouveau bromure et vont en s'accentuant.

D'autre part ce bromure est soluble dans l'eau comme le chlorure $Cl_{1,6-7,5}$ et à la différence de tous les autres halogénures basiques.

Ainsi par action de l'hydroxyde d'aluminium sur des solutions de chlorure et de bromure d'aluminium, nous avons pu faire apparaître en fonction de la concentration, de la température et du temps, les composés dont les formules et les spectres caractéristiques sont les suivants :

	$Al(OH)_3$	A
	AlOOH	B
Chlorures	5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O	$Cl_{1,6-7,5}$
	$AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O	Cl_{2-6}
	2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O	$Cl_{3,5-9}$
	2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 22 H_2O	$Cl_{3,5-11}$
	$AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7 ou 7,5 H_2O	Cl_{4-7}
	$AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O	Cl_{5-9}
	3 $AlCl_3$, 26 $Al(OH)_3$	$Cl_{8,66}$
	$AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$	Cl_{10}
	2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$	Cl_{11}"
	$AlCl_3$, 16 AlOOH	Cl_{16}'
	$AlCl_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH	Cl_{135}'
Bromures	5 $AlBr_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O	$Br_{1,6-7,5}$
	$AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O	Br_{2-6}
	2 $AlBr_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O	$Br_{3,5-7}$
	$AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O	Br_{4-6}
	$AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$	Br_{10}
	2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$	Br_{11}"
	$AlBr_3$, 16 AlOOH	Br_{16}'
	$AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH	Br_{135}'

VI - EVOLUTION DES ZONES DE FORMATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION

1°) Chlorures basiques (Tableau A, p.8)

Le sel $Cl_{1,6-7,5}$ ne se forme qu'à 25° de 2,3 à 2,1 moles.

Le chlorure Cl_{2-6} apparaît de 50 à 200° dans les solutions titrant plus de 2,3 moles.

Le sel de spectre Cl_{4-7} se manifeste de 25 à 200°. Son degré d'hydratation est de 7,5 H_2O à 25°, il est de 7 H_2O à partir de 50°. Sa zone de formation assez réduite à 25° (2,05 à 1,9), s'étend à 50 et 75° aux dépens de $Cl_{1,6-7,5}$ (2,25 à 1,85), est maximum pour 100° (2,25 à 1,35) grâce à la disparition du chlorure à 7 $Al(OH)_3$, et décroît ensuite jusqu'à 200°, la limite supérieure reste la même, mais la limite inférieure s'élève à cause de la formation de $Cl_{8,88}$ à 125°, de Cl_{10} à 150° et Cl_{11}" à 175 et 200° ; elle est respectivement de 1,5, 1,7, 1,9 et 1,95 mole pour ces quatre températures.

Les chlorures du type 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, n H_2O occupent un grand domaine à 25° (1,8 à 0,7), qui se réduit à 75° (1,8 à 1,4) par l'apparition de $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O et disparaît aux températures supérieures.

Le sel à 5 $Al(OH)_3$ ne s'obtient qu'à 75° de 1,3 à 0,65 mole.

3 $AlCl_3$, 26 $Al(OH)_3$ a seulement une zone de formation très étroite à 125° de 1,4 à 1,35 mole, il apparaît encore transitoirement, mais toujours en mélange à 150 et 175°.

Le domaine d'existence du chlorure $AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$, de 1,2 à 0,7 à 125°, s'agrandit à 150° (1,65 à 0,55) pour disparaître à 175°.

Le sel 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ ne se forme qu'à 175° de 1,7 à 0,9 et à 200° de 1,8 à 0,6 mole.

Le composé à 16 AlOOH prend naissance à partir de 175°, mais ne se présente seul qu'à 200° dans une zone étendue de 1,3 à 0,6 mole.

La zone de formation de $Cl_{135'}$, croît de 150 à 200° ; elle s'étend en effet de 0,1 mole jusqu'à 0,65 à 150°, 0,8 à 175° et 0,9 à 200°.

De 150 à 200°, au-dessous de 0,1 mole, se développe le domaine des solutions solides de $Cl_{135'}$ et de boehmite.

L'hydrargillite ne reprécipite qu'à 75° au-dessous de 0,4 mole.

A 100 et 125°, l'alumine initiale, mélange d'hydrargillite et de bayerite, persiste respectivement au-dessous de 1,3 et 0,6 mole.

La boehmite ne se forme que dans l'eau pure, à 175 et 200°.

2°) Bromures basiques (Tableau B, p. 23).

Le bromure $Br_{1,6-7,5}$ se forme à 25° dans les solutions concentrées.

Le sel Br_{2-6} se retrouve de 75 à 200°, son domaine d'existence qui s'étend des solutions saturées jusqu'à 1,7 mole de 75 à 150°, diminue légèrement à 175 et 200° (1,8).

Le bromure $Br_{3,5-7}$ n'est vraiment stable qu'à 75° de 1,65 à 1,3, bien qu'il apparaisse encore jusqu'à 125° dans certaines conditions.

De même, le sel Br_{4-6} prend naissance dès 100°, mais sa véritable zone de formation s'étend de 150 à 200°. Les concentrations qui la limitent s'élèvent légèrement en fonction de la température, elles sont en effet comprises entre 1,65 et 1,3 à 150°, 1,7 et 1,4 à 175°, 1,75 et 1,4 à 200°.

Le domaine d'existence de Br_{10}, étroit à 125° (1,15 à 1,0), s'amenuise à 150° (1,2 à 1,1), pour disparaître à 175°.

Le bromure Br_{11}" lui fait suite à 175 et 200°, sa zone de formation est très exiguë, s'étendant de 1,3 à 1,1 mole à ces deux températures.

Le sel $Br_{16'}$ ne se forme qu'à partir de 150° et de la concentration minimale de 0,55 mole, les concentrations maximales de 0,95 à 150°, 1,0 à 175° et 1,3 à 200° croissent avec la température.

Le composé très basique $Br_{135'}$ apparaît dès 150° dans un vaste domaine (0,85 à 0,07) qui s'élargit à 175° (1,0 à 0,02) et 200° (1,15 à 0,09).

De 150 à 200°, dans les solutions plus diluées se retrouvent les solutions solides du type $AlBr_3$, n AlOOH, $n > 135$.

L'alumine initiale subsiste au-dessous de 1,3 mole à 75°, 1,2 à 100° et 0,9 à 125°.

3°) Comparaison des zones de formation des chlorures et des bromures basiques.

A 25°, dans les deux cas, l'halogénure $X_{1,6-7,5}$ précipite dans les solutions concentrées.

A 75°, on obtient les halogénures X_{2-6} et $X_{3,5-n}$ (n = 9 pour Cl et 7 pour Br), mais apparaissent en plus les chlorures Cl_{4-7}, souvent mélangé à $Cl_{3,5-9}$, et Cl_{5-9} qui n'a pas d'homologue dans la série des bromures.

A 100°, l'halogénure X_{2-6} se retrouve toujours. Les chlorures $Cl_{3,5-9}$ et Cl_{5-9} ayant disparu, Cl_{4-7} occupe toute l'échelle des concentrations moyennes. Par contre le bromure Br_{4-6} doit la partager avec $Br_{3,5-7}$ qui apparaît simultanément.

A 125°, le parallélisme des réactions se marque par la formation de X_{2-6}, X_{4-n}, X_{10} et la persistance de l'alumine initiale dans les solutions diluées. Toutefois le bromure à 7 $Al(OH)_3$ vient encore contaminer le bromure à 4 $Al(CH)_3$, tandis qu'un chlorure nouveau apparaît $Cl_{8,66}$, dont nous ne connaissons pas de bromure analogue.

De 150 à 200°, il y a une analogie presque totale de formation des sels basiques dans les deux séries. En effet on retrouve X_{2-6}, X_{4-n}, X_{10}, $X_{11''}$, $X_{16'}$, $X_{135'}$ et les solutions solides. Toutefois le chlorure à 16 AlOOH n'apparaît qu'à 175° au lieu de 150° pour le bromure. Les domaines d'existence des halogénures à 10 $Al(OH)_3$ et 11 $Al_2O(OH)_4$, exigus pour les bromures, s'étendent largement pour les chlorures. Par contre, comme aux températures inférieures, si le bromure à 2 $Al(OH)_3$ possède une zone de formation appréciable, le chlorure n'est obtenu généralement qu'en mélange avec le sel neutre à 6 H_2O.

Si dans les deux cas, l'halogénure $X_{1,35}$ est la phase stable dans un large domaine, ce dernier est légèrement plus étendu dans le cas des bromures, la vitesse de transformation des composés intermédiaires est plus grande et l'équilibre final plus rapidement atteint. A 150 et 175°, le chlorure $Cl_{8,66}$ apparaît encore transitoirement.

En fonction de la température et de la dilution, apparaissent donc des phases solides de plus en plus basiques et de moins en moins riches en eau.

VII - PROPRIETES DES CHLORURES ET DES BROMURES BASIQUES D'ALUMINIUM.

SOLUBILITE.

1°) Dans leurs liqueurs mères.

Les halogénures basiques sont solubles dans leurs liqueurs mères. En effet le rapport de l'halogène à l'aluminium de celles-ci est le plus souvent compris entre 2 et 2,5. Ces solutions sont très hydrolysées. En outre des analyses chimiques, elles ont été étudiées par des mesures de pH.

Les résultats sont analogues pour les solutions de chlorures et de bromures, mais la température à laquelle ont été effectués les essais d'où proviennent les liqueurs mères intervient.

a) Jusqu'à 125°.

Dans le cas des bromures, le rapport du brome à l'aluminium des liqueurs mères est légèrement plus élevé dans les solutions très concentrées (2,7), il oscille ensuite autour de 2,3 dans toute la zone des concentrations moyennes jusqu'à 1 mole, puis s'élève de nouveau jusqu'à être voisin de 3 dans les solutions très diluées.

Dans les solutions de chlorures, le rapport du chlore à l'aluminium varie de 2 à 2,5 de façon désordonnée et discontinue jusque dans les solutions diluées où il s'élève progressivement comme dans le cas des bromures.

Le pH de ces solutions, très acide en milieu concentré (très inférieur à 0 pour les bromures, de l'ordre de 0,25 pour les chlorures) augmente régulièrement avec la dilution, il atteint la valeur 5,3 en milieu très dilué. Le pH paraît seulement dépendre de la concentration des solutions en halogénure neutre.

b) De 150 à 200°.

Nous donnons à titre d'exemple, figures 18 et 19, les courbes de variation du rapport de l'halogène à l'aluminium (courbe a)(1) et du pH (courbe b) en fonction de la concentration en halogénure neutre, pour les liqueurs mères des préparations effectuées à 175°. Les résultats sont analogues à 150 et 200°.

---

(1) Sur la courbe a, les phases solides en équilibre avec les liqueurs mères sont désignées par les indices du symbole de leurs spectres de rayons X (voir page 7).

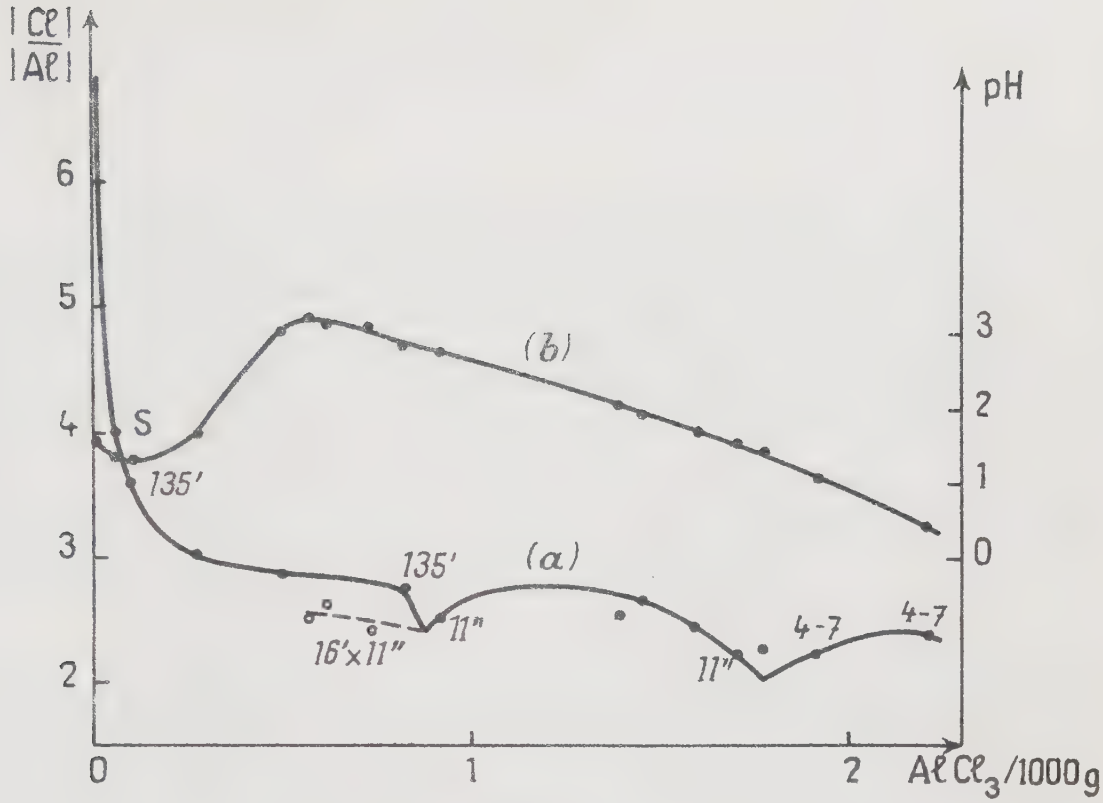


Figure 18

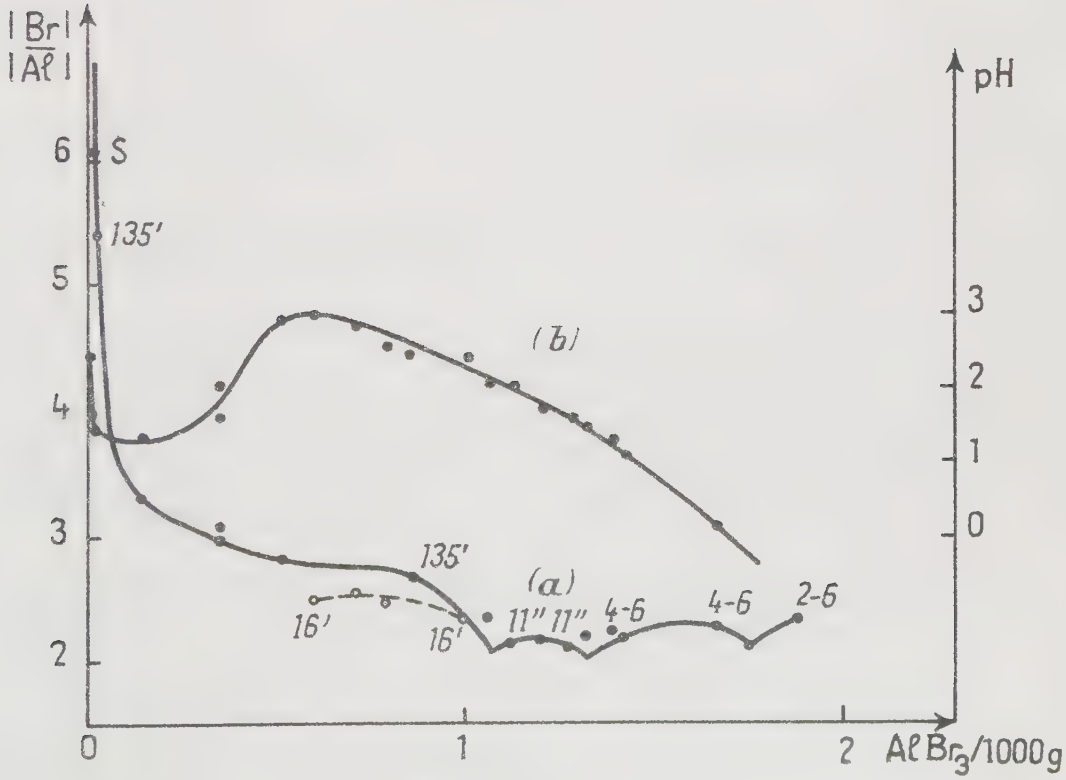


Figure 19

Dans les solutions les plus concentrées (de 1 à 2,3 moles pour les chlorures, de 1 à 1,9 pour les bromures), la solubilité des sels basiques abaisse à des valeurs de l'ordre de 2,5 pour les chlorures, 2,3 pour les bromures le rapport de l'halogène à l'aluminium. Celui-ci croît ensuite et s'élève asymptotiquement en fonction de la dilution, il passe par la valeur 3 correspondant à la neutralité stoechiométrique quand la concentration en chlorure est de 0,28, en bromure, de 0,35 mole.

Dans les deux cas la solubilité de la phase stable X_{135}' est inférieure à celle des composés intermédiaires à partir desquels elle peut se former, ce qui se traduit par un rapport de l'halogène à l'aluminium plus élevé pour une même concentration en halogénure.

Quant au pH, voisin ou inférieur à 0 dans les solutions concentrées, il s'élève jusqu'à la valeur maximale de 3,25 et 3 respectivement pour les chlorures et les bromures, à la concentration de 0,6 mole, puis il décroît rapidement, prenant la valeur 1,7 quand le rapport de l'halogène à l'aluminium passe par 3, et après un minimum de 1,3 pour une concentration de l'ordre de 0,12 mole, il s'élève de nouveau et atteint la valeur 2,4 pour la concentration 0,0005. Dans l'eau pure en présence de boehmite, le pH est de 8.

2°) Dans les réactifs courants.

Seuls les halogénures de formule 5 AlX_3, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O sont solubles dans l'eau.

Les halogénures AlX_3, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O sont facilement solubles dans les acides et dans la soude.

Tous les autres sels basiques, à l'exception de AlX_3, 135 ± 5 AlOOH, sont solubles dans la soude, certains à froid (tous ceux du type AlX_3, x $Al(OH)_3$, y H_2O ainsi que 3 $AlCl_3$, 26 $Al(OH)_3$), les autres, de même que l'hydrargillite et la bayerite, seulement à chaud. Toutefois AlX_3, 10 $Al(OH)_3$, très rapidement soluble à chaud, l'est à froid très lentement. AlX_3, 135 ± 5 AlOOH est insoluble dans la soude à chaud, ainsi que la boehmite.

Les composés les moins basiques sont donc les plus facilement solubles.

Ces différences de solubilité ont été fréquemment utilisées au cours des préparations pour déceler des traces de composé en mélange, trop faibles pour apparaître aux rayons X : par exemple traces d'alumine non transformée ou de composé seulement soluble dans la soude à chaud dans un composé soluble à froid, traces des sels plus basiques, insolubles dans l'acide nitrique, dans AlX_3, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O. L'insolubilité de X_3Al, 135 ± 5 AlOOH dans la soude à chaud permet d'en déceler les premières traces au cours de la transformation des produits intermédiaires.

STABILITE au lavage à l'alcool et à la dessication à l'air.

Les halogénures basiques du type AlX_3, x $Al(OH)_3$, y H_2O, $y \neq 0$, peuvent sans altération être lavés à l'alcool absolu et séchés à l'air à poids constant, celui-ci peut se maintenir plusieurs années à de petites fluctuations près. Toutefois le bromure 5 $AlBr_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O et le chlorure $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O font exception à cette règle et se comportent comme les suivants.

En effet les autres halogénures basiques, en général, ne sont pas détruits par lavage à l'alcool absolu, mais il ne se sèche pas à l'air, le rapport de l'halogène à l'aluminium du composé lavé et même du composé séché correspond bien au rapport théorique, mais le rapport de l'eau à l'aluminium du composé séché est très variable et dans tous les cas très différent du rapport théorique : il est plus petit pour les composés à $Al(OH)_3$ et plus grand pour les sels qui contiennent l'alumine sous une forme mono ou dihydratée.

Seuls les chlorures 3 $AlCl_3$, 26 $Al(OH)_3$; 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$; $AlCl_3$, 16 AlOOH et $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH sont altérés par lavage à l'alcool, quant au rapport du chlore à l'aluminium.

THERMOLYSE.

La décomposition thermogravimétrique des composés obtenus a été réalisée à température ascendante et à température constante, à l'aide d'une thermobalance du type Chevenard, munie d'un enregistrement graphique.

A) Thermolyse des halogénures basiques susceptibles d'être isolés par lavage à l'alcool et séchage à l'air.

L'étude a tout d'abord porté sur ces composés, les moins basiques et les plus hydratés, ainsi que sur les halogénures neutres à 6 H_2O, soient :

$AlCl_3$, 6 H_2O	$AlBr_3$, 6 H_2O
5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O	$AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O
$AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O	2 $AlBr_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O
2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O	$AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O
$AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O	

La thermolyse a été conduite à température ascendante, à raison de 300° par heure, jusqu'à 1000° et à température constante jusqu'à 800°. Au dessus de 800°, la calcination a été effectuée aux becs Bunsen et Méker.

Les résidus obtenus à température fixe jusqu'à poids constant ont été examinés par analyses chimiques et roentgénographiques.

1) Chlorures.

$AlCl_3$, 6 H_2O.

La thermolyse du chlorure neutre hexahydraté, déjà étudiée à température constante, en particulier par IMELIK, MATHIEU et PRETTRE (9), a été reprise à température ascendante et constante, afin de la comparer à celle des chlorures basiques.

La courbe enregistrée à température ascendante (courbe a, fig. 20) et la courbe de pesées à température constante (courbe a, fig. 21) présentent les mêmes singularités, avec toutefois des décalages de température dus au fait que les transformations ne sont pas instantanées.

Le chlorure neutre subit une décomposition très importante, de 150 à 300° à marche ascendante, au dessous de 200° à température constante, qui se produit avec dégagement d'eau, d'acide chlorhydrique et de très légères traces de chlore. Ensuite la décomposition se poursuit lentement, elle se manifeste alors par des pseudo-paliers qui correspondent à des phases basiques amorphes. A 200 et 600°, aux extrêmités du pseudo-palier, les résidus obtenus à température constante contiennent respectivement 4 et 3 % de chlore et 13 et 4 % d'eau, la teneur en chlore présente un léger maximum (4,35 %) à 400°.

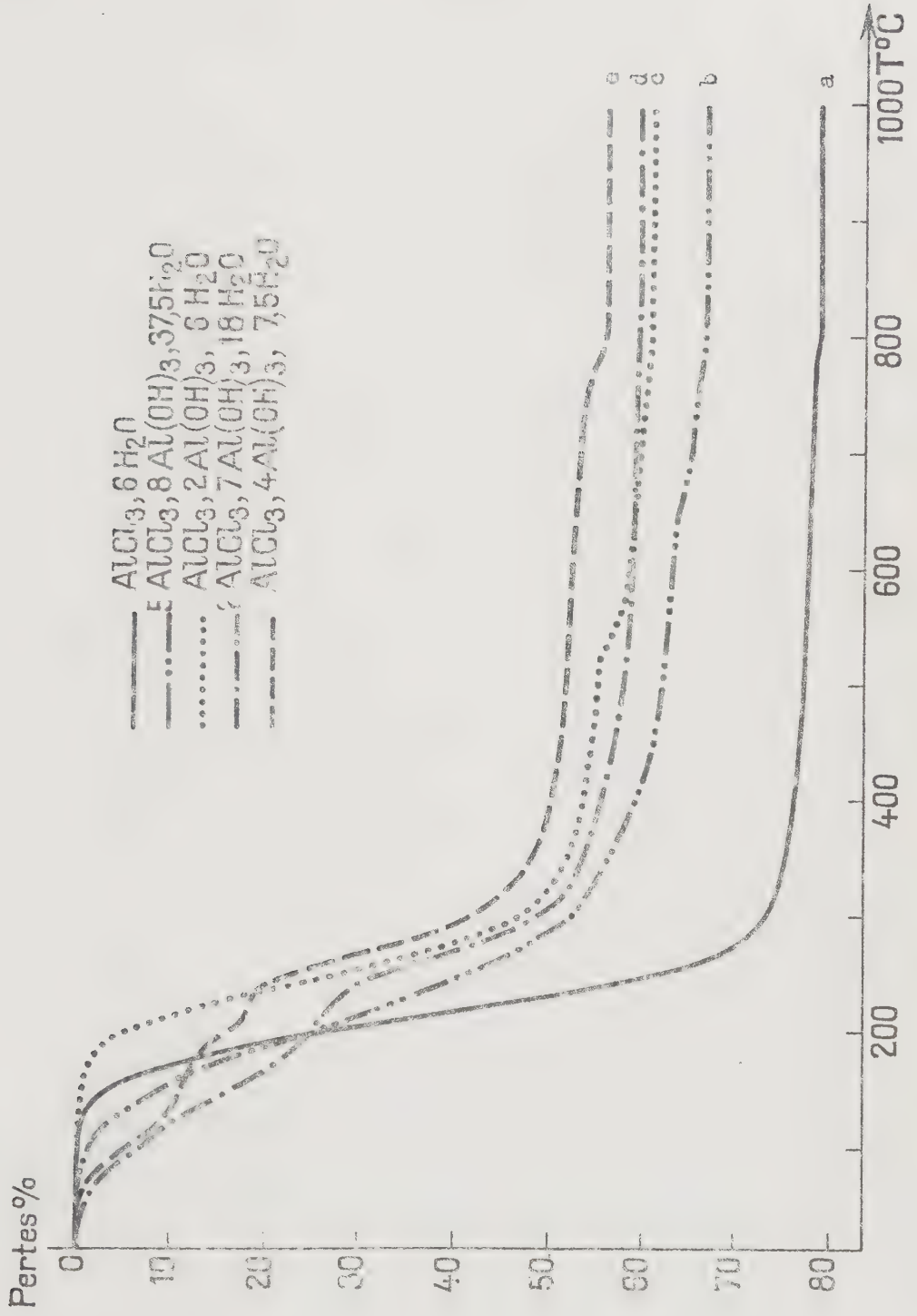

Pertes %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
200
400
600
800
1000 T°C
a
b
c
d
AlCl3, 6 H2O
AlCl3, 8 Al(OH)3, 37,5 H2O
AlCl3, 2 Al(OH)3, 6 H2O
AlCl3, 7 Al(OH)3, 18 H2O
AlCl3, 4 Al(OH)3, 7,5 H2O

Figure 20

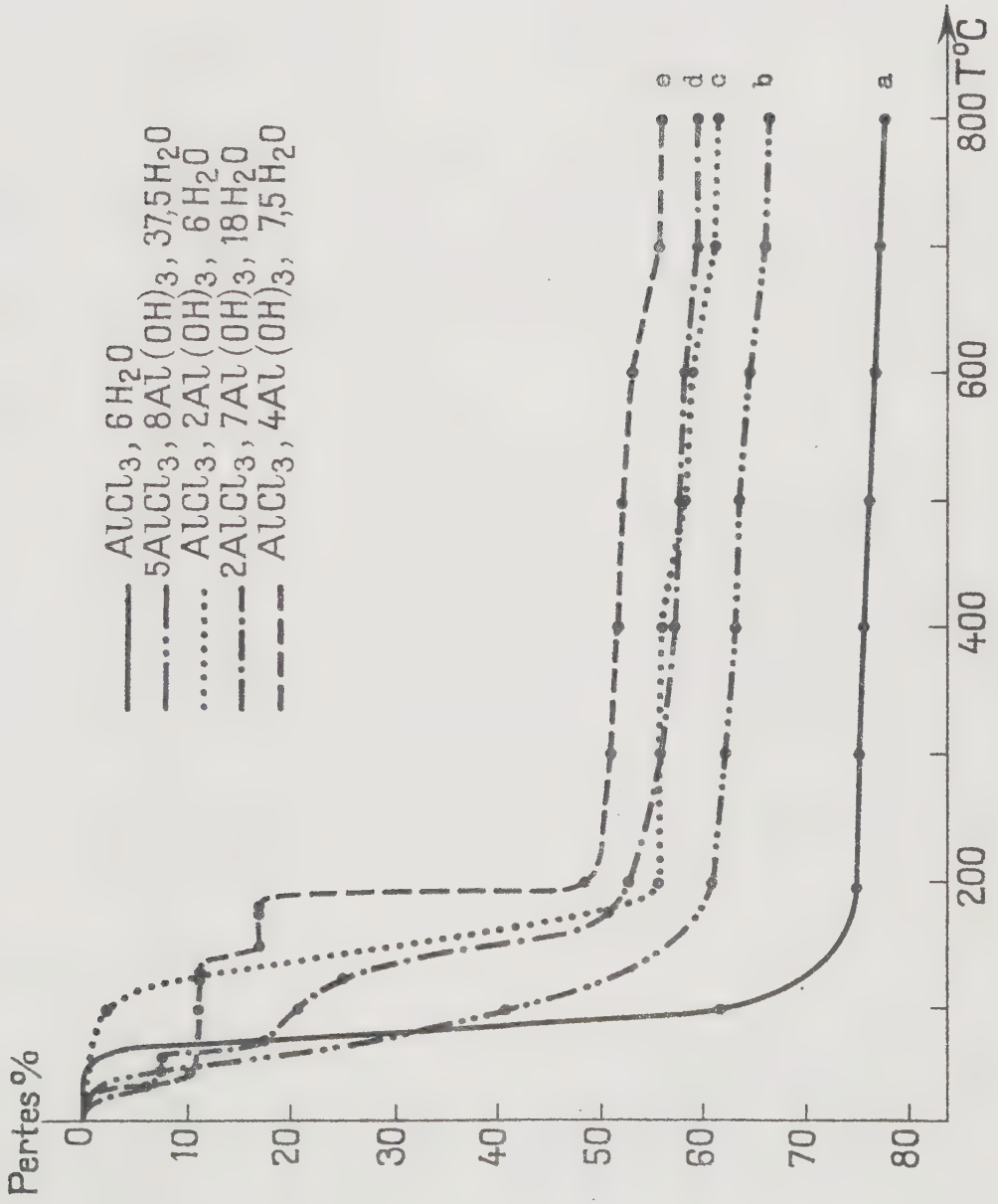

Pertes %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
200
400
600
800 T°C
AlCl3, 6H2O
5AlCl3, 8Al(OH)3, 37,5H2O
AlCl3, 2Al(OH)3, 6H2O
2AlCl3, 7Al(OH)3, 18H2O
AlCl3, 4Al(OH)3, 7,5H2O
a
b
c
d
e

Figure 21

Enfin, vers 800° à marche ascendante et à 700° à température constante, débute le palier relatif aux alumines de transition (1) ; le mélange $\eta + \chi$ apparaît d'abord et évolue ensuite en fonction de la température et du temps en alumine κ, puis finalement en α, le corindon, qui seul peut être obtenu pur roentgénographiquement.

Ces résultats correspondent dans l'ensemble à ceux trouvés par IMELIK, MATHIEU et PRETTRE. Toutefois, ces derniers décrivent une phase, certes très peu organisée, mais à laquelle ils peuvent attribuer certains éléments de diagramme et qui se décompose en alumines $\eta + \chi$ entre 500 et 600°, alors que nous avons obtenu une phase rigoureusement amorphe qui ne donne qu'à 700° les alumines $\eta + \chi$.

$5\ AlCl_3,\ 8\ Al(OH)_3,\ 37{,}5\ H_2O$.

La décomposition thermogravimétrique de ce composé est analogue à celle du chlorure neutre, les courbes correspondantes (courbes b, fig. 20 et 21) ont même allure générale. Cependant, à marche ascendante, la décomposition rapide commence à température plus basse, vers 100°. D'autre part, les branches de courbes relatives à la phase amorphe présentent des irrégularités plus marquées, qui se traduisent par un maximum plus accusé de la teneur en chlore des produits formés à température constante (7,8 % à 400°). Aux extrêmités du pseudo-palier, à 200 et 600°, les résidus renferment 5,5 et 4,8 % de chlore et 11 et 2 % d'eau.

Les alumines de transition $\eta + \chi$, obtenues aux mêmes températures que pour le chlorure neutre, évoluent de la même manière vers les alumines κ, puis α.

$AlCl_3,\ 2\ Al(OH)_3,\ 6\ H_2O$.

Comme dans le cas précédent, les courbes, à température ascendante et constante, (courbes c, fig. 20 et 21) montrent une première décomposition importante, apparemment sans stade intermédiaire, de 200 à 300° à marche ascendante, de 100 à 200° à température constante, qui débute donc à température plus élevée. Ensuite les branches de courbes correspondant à la phase amorphe présentent un accident très accentué de 500 à 600° à marche ascendante, de 400 à 500° à température constante. La teneur en chlore des résidus obtenus à température constante varie alors de 3,5 % à 200° à 6 % à 600°, avec un maximum très marqué de 11 % à 400°, et la teneur en eau de 13 à 4 %.

(1) L'identification des alumines de transition a été faite d'après les équidistances réticulaires données par H.C. STUMPF, A.S. RUSSEL, J.W. NEWSOME et C.M. TUCKER et reproduites dans le Nouveau Traité de Chimie Minérale de P. PASCAL, VI, PARIS, 1961, p. 586.

Vers 800° à marche ascendante et à 700° à température constante, l'alumine de transition χ apparaît seule, puis, en fonction de la température et du temps, les phases $\chi + \kappa$, $\chi + \kappa + \theta$, $\kappa + \theta + \alpha$ et α se succèdent.

$2\ AlCl_3,\ 7\ Al(OH)_3,\ 18\ H_2O$.

Au début de la décomposition de ce chlorure, deux composés intermédiaires peuvent être décelés par les points d'inflexion de la courbe enregistrée à température ascendante (courbe d, fig. 20). Les essais à température constante (voir courbe d, fig. 21) permettent d'isoler le premier, doté d'un diagramme de rayons X caractéristique $Cl_{3,5-7}$, dans un domaine très étroit de température, de 50 à 60°. L'analyse chimique de ce composé formé à 50 et à 60° donne les rapports $r_{Cl} = 0,566$ et $r_{H_2O} = 2,73$, ce qui permet d'écrire la formule $2\ AlCl_3$, $7\ Al(OH)_3$, $14\ H_2O$. Cet hydrate est très hygroscopique, exposé un jour à l'air, il retrouve le spectre du sel initial.

Aucun palier de composition fixe n'a pu être établi pour le deuxième composé ; en effet, de 75 à 150°, les résidus obtenus à température constante possèdent bien un même diagramme caractéristique Cl_X , qui se conserve après un séjour d'un mois à l'air, mais les pertes de poids à partir du sel de départ ainsi que les rapports stoechiométriques du chlore et de l'eau à l'aluminium sont fonction de la température : de 75 à 150°, les pertes de poids varient de 17,5 à 32,4 %, r_{Cl} de 0,564 à 0,354 et r_{H_2O} de 2,30 à 1,48. Il n'a donc pas été possible d'attribuer une formule à ce deuxième composé, vraisemblablement plus basique, seul son spectre de rayons X Cl_X a pu être défini.

Ensuite la décomposition se poursuit rapidement jusqu'à 300° environ à marche ascendante et 200° à température constante, en donnant lieu à une phase amorphe, puis très lentement jusqu'à 800 et 700°, pour aboutir à l'alumine de transition χ . De 200 à 600°, à température constante, les résidus amorphes contiennent de 3,7 à 2 % de chlore et de 13 à 5 % d'eau.

La succession des alumines de transition obtenue est la même que pour le chlorure à $2\ Al(OH)_3$, c'est à dire χ , κ , θ , α .

$AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O.

Les courbes relatives à la thermolyse de ce sel basique sont analogues à celles du chlorure précédent. Au début de la décomposition, la courbe tracée à température ascendante (courbe e, fig. 20) présente des inflexions très marquées qui laissent supposer la formation de deux composés intermédiaires, dont les formules ont pu être précisées grâce aux essais effectués à température constante (voir courbe e, fig. 21).

Nous avons pu en effet établir deux paliers de composition fixe, l'un de 75 à 130°, l'autre de 150 à 180°, pour lesquels les analyses chimiques donnent respectivement les rapports $^rCl = 0,5997$, $^rH_2O = 2,01$ et $^rCl = 0,5994$, $^rH_2O = 1,64$, ce qui correspond aux deux hydrates $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 4 H_2O et $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 2 H_2O.

Ces composés, très hygroscopiques, reprennent de l'eau pendant la pose roentgénographique, toutefois en opérant dans une atmosphère très sèche et avec une pose très courte, nous avons pu obtenir leurs diagrammes caractéristiques presque exempts de raies étrangères et, en faisant abstraction de celles-ci, évaluer leurs équidistances réticulaires.

Quand la température augmente, l'hydrate à 2 H_2O est à son tour détruit pour donner une phase amorphe très basique, qui, de 200 à 600°, renferme de 4,5 à 7 % de chlore, avec un maximum de 9 % à 500°, et de 11,5 à 2 % d'eau.

Ensuite, comme pour les deux chlorures précédents, l'alumine χ apparaît et évolue en alumines κ , θ , puis α .

2) Bromures.

$AlBr_3$, 6 H_2O.

Le bromure neutre, comme le chlorure correspondant, se décompose presque totalement de 150 à 350° à marche ascendante (voir courbe a', fig.22) ; la phase amorphe ainsi formée ne subit ensuite que de faibles variations de masse jusque vers 850°, où un point d'inflexion très net de la courbe marque le passage aux alumines de transition.

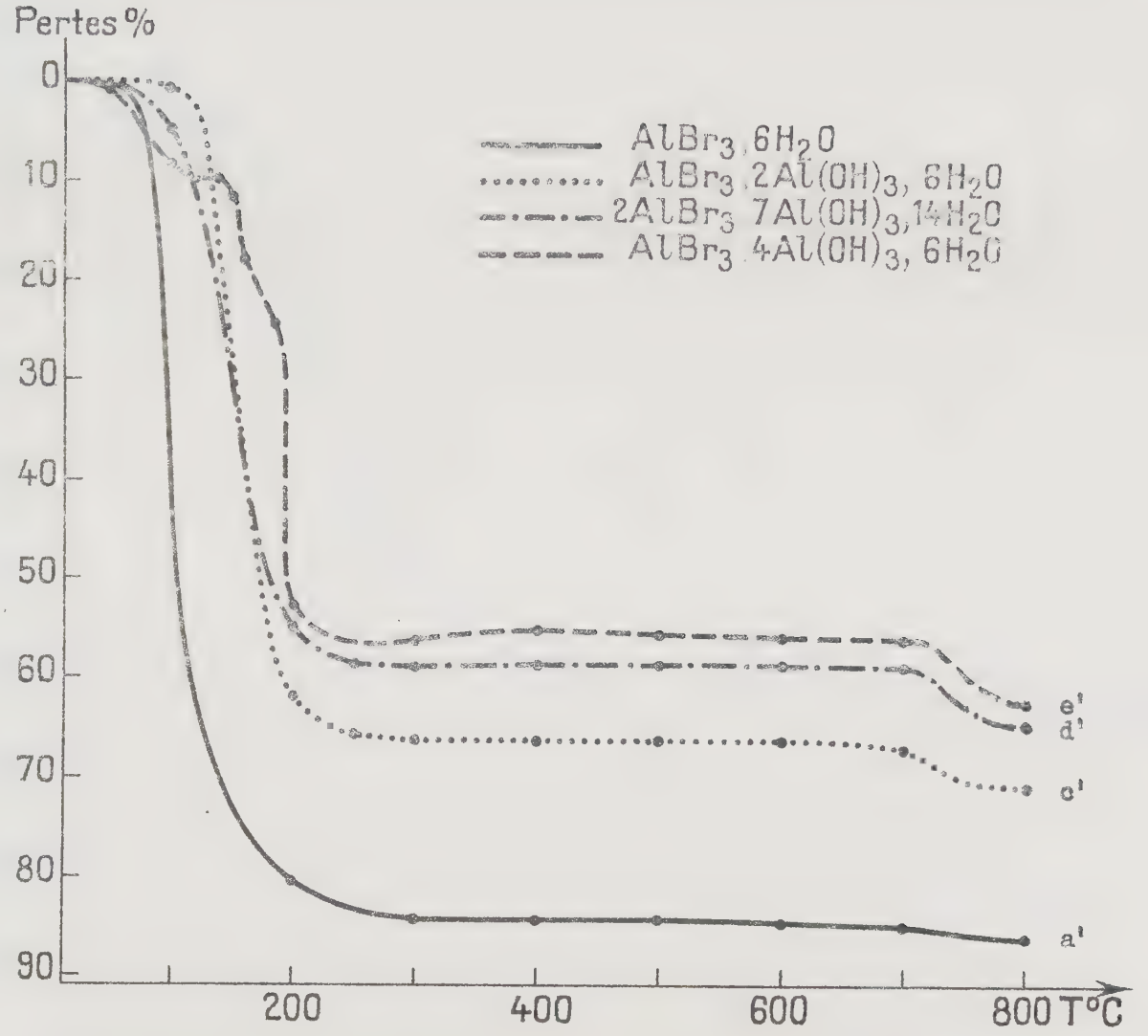

Pertes %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
200
400
600
800 T°C
AlBr3, 6H2O
AlBr3, 2Al(OH)3, 6H2O
2AlBr3 7Al(OH)3, 14H2O
AlBr3 4Al(OH)3, 6H2O
e'
d'
c'
a'

Figure 23

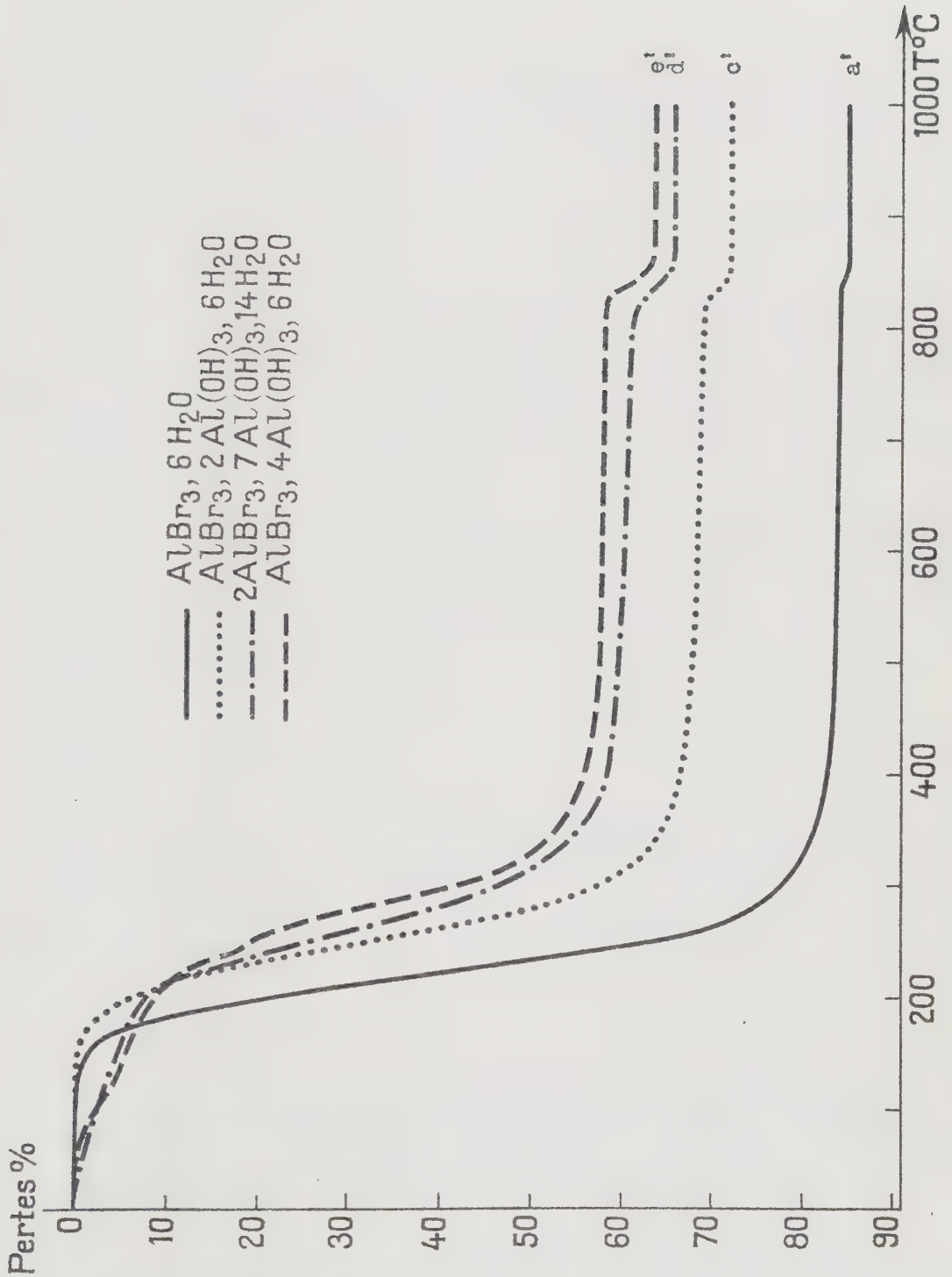

Pertes %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
200
400
600
800
1000 T°C
AlBr3, 6 H2O
AlBr3, 2 Al(OH)3, 6 H2O
2AlBr3, 7 Al(OH)3, 14 H2O
AlBr3, 4 Al(OH)3, 6 H2O
a'
c'
d'
e'

Figure 23

La courbe de pesées à température constante (courbe a', fig. 23) montre les mêmes transformations, mais avec de légers décalages de température : la décomposition majeure est déjà très avancée à 100° et les alumines de transition apparaissent dès 800°.

Les produits gazeux de la thermolyse sont beaucoup plus riches en halogène que dans le cas des chlorures.

L'examen de la composition chimique des résidus obtenus à température fixe montre que le rapport du brome à l'aluminium prend une valeur minimal entre 200 et 300° alors que celui de l'eau à l'aluminium est maximale, il semble que la déficience en brome soit compensée par des oxhydryles ou des molécules d'eau, du fait que la perte totale décrit une courbe régulière. De 400 à 600°, le rapport du brome à l'aluminium se maintient à peu près constant et voisin de 0,075.

La phase amorphe, blanche jusqu'à 400°, devient jaunâtre à 500°, jaune roux à 600 et 700° et se décolore à 800°. L'apparition de la couleur ne paraît pas liée à un changement de composition chimique. Sa disparition est due à la formation des alumines de transition. On obtient alors successivement les phases $\eta + \chi$, $\eta + \chi + \kappa$, $\eta + \chi + \kappa + \alpha$ et enfin α, le corindon.

$AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O.

Ce bromure se comporte comme le bromure neutre (voir courbes c', fig. 22 et 23), à cela près que la décomposition commence à une température légèrement plus élevée et que la phase amorphe qui en résulte est moins basique, en effet, l'analyse chimique des résidus obtenus de 400 à 600° donne un rapport du brome à l'aluminium voisin de 0,1.

2 $AlBr_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O.

La thermolyse de ce composé est comparable à celle des deux bromures précédents (voir courbes d', fig. 22 et 23). Toutefois la décomposition commence lentement dès que la température s'élève, pour s'accentuer à partir de 200° à marche ascendante et de 100° à température constante.

Comme dans les cas précédents, après être passé par un minimum à 250°, le rapport du brome à l'aluminium relatif aux phases amorphes reste à peu près constant de 400 à 600°, mais il est alors de l'ordre de 0,11.

Les alumines de transition $\eta + \chi$ apparaissent aussi à 800°, κ leur succède, pure et bien cristallisée roentgénographiquement, et enfin α .

$AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O.

Au début de la thermolyse de ce bromure, les courbes indiquent la formation de deux composés intermédiaires, qui correspondent vraisemblablement aux hydrates à 4 et 2 H_2O envisagés pour les chlorures (voir courbes e', fig. 22 et 23). Mais les résultats analytiques ne permettent pas d'établir leurs formules et les spectres de rayons X des résidus de décomposition restent identiques à celui du sel initial, soit par pseudo-morphisme, soit par retour de ces deux composés hygroscopiques à l'hydrate à 6 H_2O.

Ensuite la décomposition se poursuit d'une manière analogue à celle du bromure précédent. Toutefois, dans ce cas, le minimum par lequel passe le rapport du brome à l'aluminium relatif aux phases amorphes vers 250° correspond à un faible maximum des pertes de poids sur la courbe de pesées à température constante. Par ailleurs, de 400 à 600°, le rapport du brome à l'aluminium demeure de l'ordre de 0,125. Ainsi ce rapport augmente constamment avec la basicité des sels de départ, il passe en effet de 0,075 à 0,125, ce qui exclut l'hypothèse d'un composé défini commun aux quatre bromures.

La thermolyse des chlorures et des bromures basiques d'aluminium, susceptibles d'être isolés par lavage à l'alcool et séchage à l'air, présentent donc des résultats comparables. Toutefois, dans le cas des bromures, les paliers relatifs aux phases amorphes sont plus nets, la composition de celles-ci reste à peu près constante dans un certain domaine de température et le passage aux alumines de transition se fait à plus haute température, il est indiqué par une branche de courbe à point d'inflexion beaucoup plus marqué.

B) Thermolyse des halogénures basiques ne pouvant être isolés sans altération du rapport stoechiométrique de l'eau à l'aluminium.

Les courbes générales de décomposition à température ascendante et quelques essais à température constante ont été néanmoins effectués sur ces halogénures, bien que dans ce cas le point de départ ne puisse être connu avec certitude.

$AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O
$AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$

$AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$
2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$
$AlBr_3$, 16 AlOOH
$AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH.

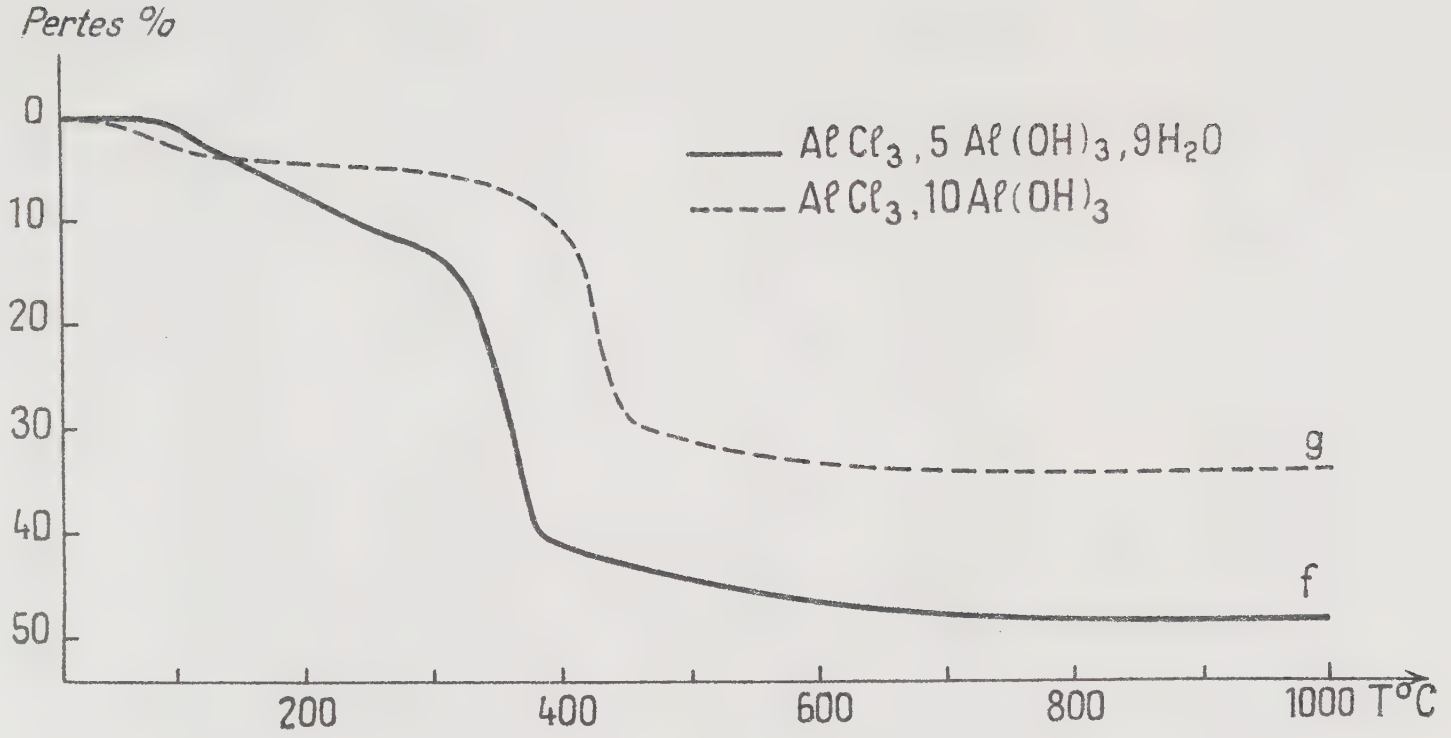

Pertes %
0
10
20
30
40
50
200
400
600
800
1000 T°C
Al Cl3, 5 Al(OH)3, 9H2O
Al Cl3, 10 Al(OH)3
g
f

Figure 24

1) Chlorures.

$AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O.

La courbe tracée à température ascendante (courbe f, fig. 24) sur ce composé sensiblement déshydraté montre que, si la décomposition commence dès 100°, elle ne devient rapide qu'entre 300 et 400°, puis elle se poursuit lentement jusqu'à 850°, sans qu'aucun point d'inflexion ne se dessine sur la courbe.

$AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$.

Ce sel, partiellement déshydraté par lavage à l'alcool et séchage à l'air, donne par thermolyse (courbe g, fig. 24) le chlorure 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$, stable de 100 à 200°, déjà trouvé par voie humide à température plus élevée que le sel à 10 $Al(OH)_3$. L'analyse des résidus obtenus de 100 à 200° à température constante le confirme : $^rCl = 0,249$, $^rH_2O = 0,914$.

Ensuite le sel à 11 $Al_2O(OH)_4$ se décompose rapidement au-dessus de 400° pour donner les alumines de transition δ puis θ et enfin le corindon.

2) Bromures.

$AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$ et 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$.

La thermolyse du bromure à 10 $Al(OH)_3$ (courbe g', fig. 25) est très comparable à celle du chlorure correspondant. En effet, par action de la chaleur, ce bromure se transforme en 2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$, qui se décompose à son tour entre 400 et 500° en donnant directement les alumines de transition.

A température constante, le sel 2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ se retrouve de 100 à 300°, comme le montrent les spectres de rayons X et les analyses chimiques : $^rBr = 0,251$, $^rH_2O = 0,915$. A 400°, on obtient l'alumine η qui en fonction de la température et du temps évolue en alumine γ, puis θ et enfin α.

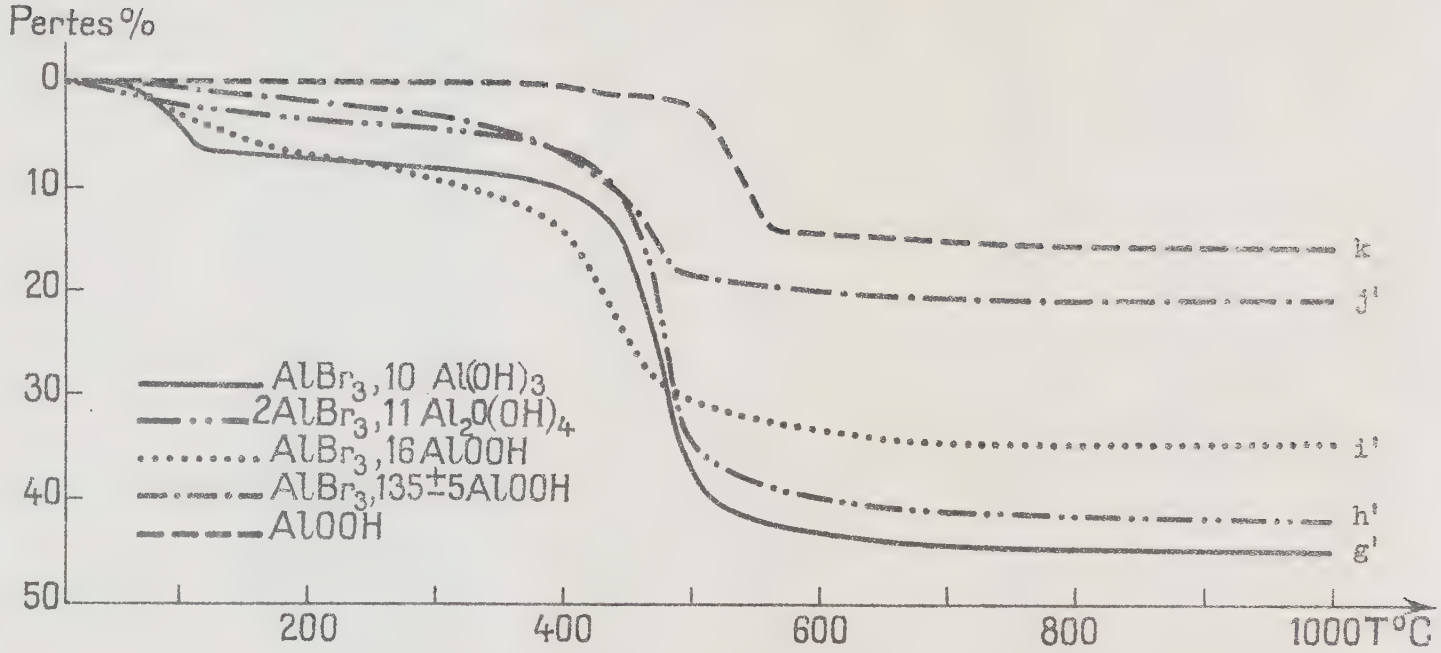

Pertes %
0
10
20
30
40
50
200
400
600
800
1000 T°C
AlBr3, 10 Al(OH)3
2AlBr3, 11 Al2O(OH)4
AlBr3, 16 AlOOH
AlBr3, 135±5 AlOOH
AlOOH
k
j'
i'
h'
g'

Figure 25.

$AlBr_3$, 16 AlOOH.

La courbe enregistrée à température ascendante (courbe i', fig.25) sur ce composé très hydraté par séchage à l'air indique que la décomposition majeure a lieu de 400 à 500°. Il y a passage direct aux alumines de transition.

En effet, les essais effectués à température constante montre que le diagramme du sel initial subsiste encore à 300°, alors qu'à 400° celui de l'alumine η apparaît. Elle se transforme ensuite en alumine γ , θ , puis α .

$AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH.

Pour ce composé, la décomposition la plus importante se produit aussi entre 400 et 500° (courbe j', fig. 25), donc à une température moins élevée que celle de la boehmite artificielle [1] qui a lieu entre 500 et 600° (courbe k, fig. 25).

A température constante, le bromure à 135 AlOOH se maintient jusqu'à 300°, à 400° il donne l'alumine γ , qui à son tour fait place à l'alumine θ , puis α .

Ainsi le mode de décomposition thermique des chlorures et des bromures basiques d'aluminium dépend surtout de leur degré d'hydratation. Les thermolyses des sels qui renferment de l'eau de cristallisation, à l'exception de $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O, sont du type halogénure neutre hexahydraté, celles des composés anhydres, d'allure boehmite. La nature de l'halogène intervient peu ; toutefois les bromures se distinguent des chlorures par la stabilité plus grande de la phase amorphe et la proportion beaucoup plus forte de l'halogène dans les dégagements gazeux.

(1) Celle-ci contient un léger excès d'eau qu'elle perd de 400 à 450°.

ASPECT MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE.

Les halogénures basiques d'aluminium sont des sels blancs.

Les halogénures 5 AlX_3, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O sont transparents et bien cristallisés, les cristaux de chlorure peuvent atteindre 5 mm dans leurs plus grandes dimensions.

Les cristaux des sels AlX_3, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O peuvent encore être distingués au microscope.

Tous les autres halogénures se présentent sous forme de poudre blanche, mais au sein de leur liqueur mère, ils prennent des aspects différents. Les halogénures à 7 $Al(OH)_3$ et à 4 $Al(OH)_3$ se séparent facilement de leurs liqueurs mères par gravité et se rassemblent en un faible volume, sous forme de poudre compacte. Le chlorure $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O a un aspect brillant bien particulier, il donne des reflets moirés quand on le met en suspension dans sa liqueur mère.

Les halogénures plus basiques prennent une apparence de plus en plus colloïdale, bien qu'ils soient cristallisés d'après les rayons X; ils se séparent de plus en plus difficilement de leur liqueur, jusqu'à former avec elle dans certains cas une sorte de bouillie qui retient tout le liquide.

Par contre les halogénures à 135 AlOOH, bien que beaucoup plus basiques, ont une apparence plus cristalline.

SPECTRES DE RAYONS X.

Les spectres de rayons X des différents halogénures basiques d'aluminium sont reproduits planches I, II, III.

Les équidistances réticulaires sont exprimées en angströms et les intensités relatives représentées par les notations suivantes: FF, F, m, f, ff, fff, désignant respectivement les intensités très fortes, fortes, moyennes, faibles, très faibles et extrêmement faibles. Ces données sont groupées ci-après.

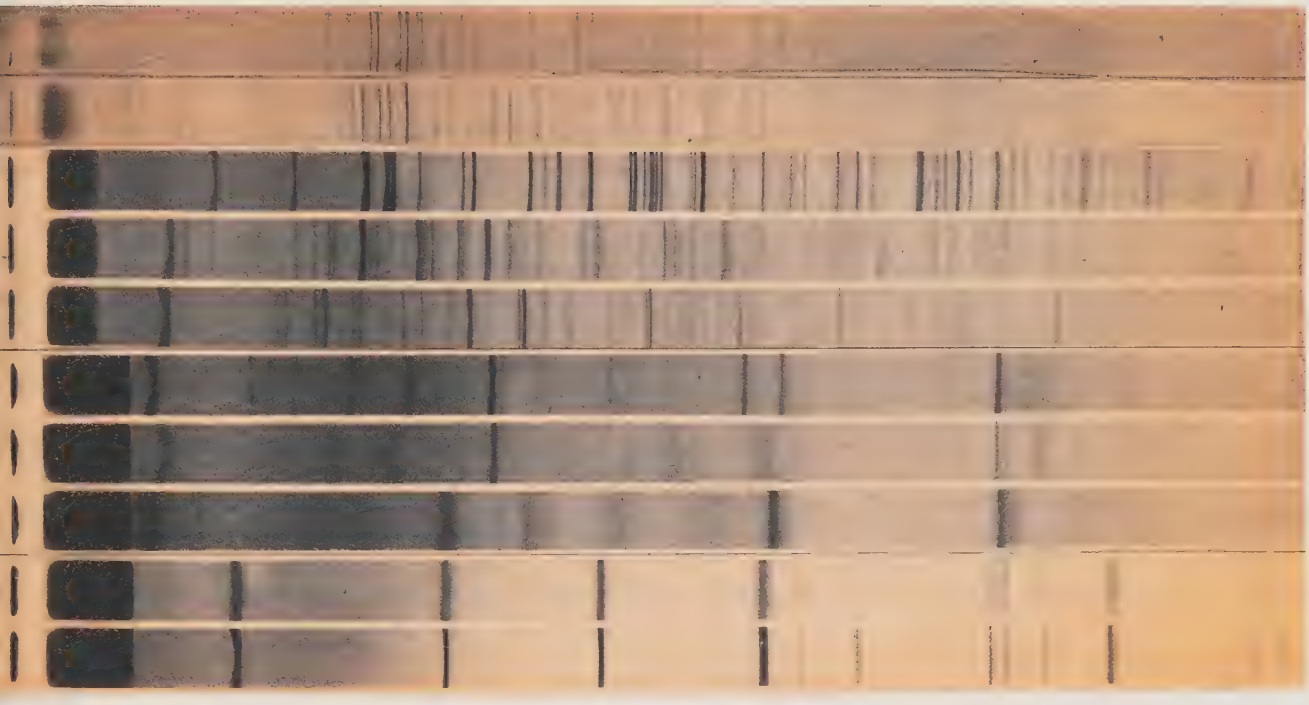
Planche I

Cl_{0-6}	$AlCl_3$, 6 H_2O
$Cl_{4,6-7,5}$	5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O
Cl_{2-6}	$AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O
$Cl_{3,5-11}$	2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 22 H_2O
$Cl_{3,5-9}$	2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O
Cl_X	X
Cl_{4-7}	$AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7 H_2O
Cl_{5-9}	$AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O
$Cl_{8,66}$	3 $AlCl_3$, 26 $Al(OH)_3$
Cl_{10}	$AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$
Cl_{11}"	2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$
Cl_{16}'	$AlCl_3$, 16 AlOOH
Cl_{135}'	$AlCl_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH.

Planche II

$Cl_{3,5-7}$	2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O
Cl_{4-4}	$AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 4 H_2O
Cl_{4-2}	$AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 2 H_2O.

Planche III



Br_{0-6}	$AlBr_3$, 6 H_2O
$Br_{1,6-7,5}$	5 $AlBr_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O
Br_{2-6}	$AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O
$Br_{3,5-7}$	2 $AlBr_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O
Br_{4-6}	$AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O
Br_{10}	$AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$
Br_{11}	2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$
Br_{16}	$AlBr_3$, 16 AlOOH
Br_{135}	$AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH
B	AlOOH.

Chlorures.

5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O (spectre $Cl_{1,6-7,5}$) : 11,77 f ; 11,21 m ; 10,56 FF ; 8,73 m ; 8,68 f ; 8,34 f ; 8,12 ff ; 6,96 F ; 6,54 fff ; 6,37 m ; 5,98 ff ; 5,84 m ; 5,61 fff ; 5,20 ff ; 5,06 f ; 4,71 m ; 4,49 fff ; 4,45 m ; 4,38 fff ; 4,34 fff ; 4,29 ff ; 4,18 ff ; 4,01 m ; 3,92 ff ; 3,89 fff ; 3,86 f ; 3,84 fff ; 3,73 m ; 3,57 fff ; 3,51 fff ; 3,46 fff ; 3,41 fff ; 3,38 ff ; 3,30 ff ; 3,26 fff ; 3,24 f ; 3,17 m ; 3,13 fff ; 3,10 f ; 3,06 fff ; 3,04 fff ; 3,02 ff ; 2,99 ff ; 2,97 f ; 2,94 m ; 2,92 m ; 2,89 ff ; 2,85 ff ; 2,81 ff ; 2,77 ff ; 2,74 f ; 2,70 fff ; 2,69 fff ; 2,66 fff ; 2,63 ff ; 2,62 fff ; 2,60 f ; 2,59 ff ; 2,55 fff ; 2,53 fff ; 2,50 f ; 2,48 fff ; 2,47 fff ; 2,43 ff ; 2,42 ff ; 2,39 fff ; 2,37 fff ; 2,35 ff ; 2,34 fff ; 2,32 ff ; 2,31 f ; 2,28 fff ; 2,26 fff ; 2,24 fff ; 2,23 ff ; 2,21 ff ; 2,19 ff ; 2,17 f ; 2,15 ff ; 2,14 ff ; 2,09 fff ; 2,07 ff ; 2,06 fff ; 2,00 ff ; 1,97 f ; 1,95 ff ; 1,93 ff ; 1,92 ff ; 1,91 fff ; 1,90 ff ; 1,88 ff ; 1,84 ff ; 1,82 f ; 1,80 ff ; 1,78 f ; 1,70 ff ; 1,69 fff ; 1,66 fff ; 1,62 ff ; 1,61 ff ; 1,60 ff ; 1,58 fff ; 1,57 ff ; 1,53 ff ; 1,51 ff ; 1,50 ff ; 1,48 ff ; 1,47 fff ; 1,46 fff ; 1,44 ff ; 1,42 ff ; 1,41 ff ; 1,40 ff ; 1,38 fff ; 1,37 ff ; 1,36 fff.

$AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O (spectre Cl_{2-6}) : 6,62 f ; 6,40 FF ; 3,77 F ; 3,65 f ; 3,59 F ; 3,51 m ; 3,35 fff ; 3,31 fff ; 2,95 fff ; 2,86 f ; 2,61 m ; 2,58 fff ; 2,44 f ; 2,39 f ; 2,35 ff ; 2,20 f ; 2,13 m ; 2,11 ff ; 2,06 ff ; 2,03 fff ; 1,99 fff ; 1,96 F ; 1,95 ff ; 1,83 fff ; 1,81 ff ; 1,79 fff ; 1,78 ff ; 1,72 ff ; 1,66 ff ; 1,65 fff ; 1,63 fff ; 1,62 ff ; 1,54 fff ; 1,53 ff ; 1,51 fff ; 1,49 fff ; 1,46 fff ; 1,45 ff ; 1,44 fff ; 1,43 fff ; 1,39 fff ; 1,36 fff ; 1,35 fff ; 1,33 fff ; 1,32 fff ; 1,30 fff ; 1,26 fff ; 1,25 fff ; 1,24 fff ; 1,22 fff ; 1,18 fff.

2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 22 H_2O (spectre $Cl_{3,5-11}$) : 10,68 F ; 8,69 ff ; 8,13 f ; 7,66 FF ; 7,11 f ; 6,24 ff ; 5,92 ff ; 5,16 f ; 4,38 fff ; 3,89 ff ; 3,83 m ; 3,69 f ; 3,52 f ; 3,42 ff ; 3,30 FF ; 3,25 m ; 3,11 fff ; 3,01 fff ; 2,96 fff ; 2,90 m ; 2,82 f ; 2,76 fff ; 2,74 ff ; 2,60 fff ; 2,57 f ; 2,48 ff ; 2,40 fff ; 2,36 ff ; 2,31 f ; 2,19 ff ; 2,14 ff ; 2,13 ff ; 2,11 f ; 2,06 m ; 2,03 fff ; 1,99 ff ; 1,95 ff ; 1,88 f ; 1,85 fff ; 1,82 fff ; 1,76 f ; 1,70 fff ; 1,69 fff ; 1,67 fff ; 1,65 ff ; 1,63 fff ; 1,62 fff ; 1,56 fff ; 1,52 fff ; 1,47 fff ; 1,46 fff ; 1,44 fff ; 1,43 fff ; 1,41 ff ; 1,40 fff ; 1,38 fff ; 1,36 fff ; 1,23 fff.

2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O (spectre $Cl_{3,5-6}$) : 10,54 FF ;
8,67 f ; 8,09 m ; 7,68 m ; 7,18 ff ; 7,07 ff ; 6,21 f ; 6,07 ff ;
5,13 f ; 4,61 fff ; 4,34 f ; 3,95 fff ; 3,88 fff ; 3,85 fff ; 3,80 fff ;
3,69 f ; 3,52 F ; 3,42 ff ; 3,32 f ; 3,24 m ; 3,12 ff ; 3,05 ff ; 3,00 fff ;
2,96 ff ; 2,92 fff ; 2,90 ff ; 2,82 ff ; 2,78 fff ; 2,74 ff ; 2,68 fff ;
2,64 fff ; 2,60 fff ; 2,57 fff ; 2,51 fff ; 2,49 f ; 2,43 fff ; 2,41 ff ;
2,36 f ; 2,30 fff ; 2,27 fff ; 2,23 fff ; 2,15 f ; 2,13 fff ; 2,11 F ;
2,09 fff ; 2,07 fff ; 2,02 ff ; 1,99 ff ; 1,96 fff ; 1,92 fff ; 1,88 ff ;
1,86 ff ; 1,76 ff ; 1,75 fff ; 1,70 ff ; 1,69 fff ; 1,65 fff ; 1,63 fff ;
1,62 ff ; 1,60 fff ; 1,47 fff ; 1,46 fff ; 1,45 fff ; 1,43 fff ; 1,42 f ;
1,40 ff ; 1,37 ff ; 1,35 fff ; 1,31 fff ; 1,23 fff.

2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O (spectre $Cl_{3,5-7}$) : 9,67 FF ;
8,71 F ; 8,13 fff ; 7,50 f ; 7,00 ff ; 5,95 f ; 4,06 f ; 3,71 m ; 3,49 fff ;
3,35 fff ; 3,25 ff ; 3,18 f ; 3,08 ff ; 2,99 ff ; 2,90 m ; 2,81 f ;
2,75 ff ; 2,69 fff ; 2,58 fff ; 2,48 ff ; 2,43 ff ; 2,34 ff ; 2,28 ff ;
2,18 fff ; 2,12 f ; 2,10 fff ; 2,06 fff ; 1,96 ff ; 1,91 fff ; 1,89 fff ;
1,85 ff ; 1,83 fff ; 1,79 fff ; 1,75 ff ; 1,68 fff ; 1,60 f ; 1,45 ff ;
1,44 ff ; 1,40 m ; 1,37 fff.

Chlorure de spectre Cl_X : 8,71 F ; 7,61 ff ; 6,70 FF ; 3,99 m ;
3,73 F ; 3,26 f ; 2,85 m ; 2,78 f ; 2,74 fff ; 2,67 ff ; 2,53 ff ;
2,47 fff ; 2,30 ff ; 2,15 ff ; 2,11 f ; 2,07 fff ; 2,04 fff ; 2,00 fff ;
1,96 ff ; 1,90 ff ; 1,85 fff ; 1,82 fff ; 1,73 ff ; 1,64 ff ; 1,51 fff ;
1,43 fff ; 1,41 fff ; 1,39 m.

$AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O (spectre $Cl_{4-7,5}$) : 9,07 FF ; 6,35 ff ;
5,25 m ; 4,51 ff ; 4,03 f ; 3,64 m ; 3,43 m ; 3,36 ff ; 3,17 m ; 3,01 ff ;
2,98 ff ; 2,97 fff ; 2,69 fff ; 2,68 F ; 2,58 fff ; 2,46 ff ; 2,32 ff ;
2,30 ff ; 2,26 fff ; 2,22 ff ; 2,19 ff ; 2,16 f ; 2,11 m ; 2,08 fff ; 2,05 fff
2,01 fff ; 1,99 fff ; 1,96 ff ; 1,94 fff ; 1,93 fff ; 1,91 f ; 1,90 ff ;
1,86 ff ; 1,82 fff ; 1,81 fff ; 1,79 fff ; 1,74 ff ; 1,73 f ; 1,62 ff ;
1,604 ff ; 1,597 ff ; 1,58 fff ; 1,55 fff ; 1,53 fff ; 1,50 ff ; 1,49 fff ;
1,48 f ; 1,46 fff ; 1,44 fff ; 1,43 fff ; 1,41 ff ; 1,39 fff ; 1,37 fff ;
1,35 f ; 1,34 fff ; 1,33 fff ; 1,32 fff ; 1,31 fff ; 1,30 fff ; 1,29 fff ;
1,28 fff ; 1,26 fff ; 1,22 fff ; 1,21 fff ; 1,20 fff ; 1,18 fff ; 1,17 fff.

$AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 4 H_2O (spectre Cl_{4-4}) : 7,87 FF ; 5,97 ff ;
5,32 ff ; 4,60 ff ; 4,35 f ; 4,22 fff ; 4,02 fff ; 3,93 m ; 3,72 fff ;
3,54 fff ; 3,31 fff ; 3,16 f ; 3,07 ff ; 3,01 F ; 2,86 fff ; 2,73 m ;
2,60 f ; 2,50 ff ; 2,35 f ; 2,21 ff ; 2,18 fff ; 2,14 m ; 2,10 fff ; 2,03 fff
1,99 ff ; 1,94 f ; 1,90 fff ; 1,83 ff ; 1,77 fff ; 1,73 ff ; 1,70 fff ;
1,67 fff ; 1,64 fff ; 1,60 ff ; 1,57 ff ; 1,55 fff ; 1,53 f ; 1,50 f ;
1,45 fff ; 1,43 fff ; 1,41 fff ; 1,40 f ; 1,36 ff ; 1,31 f ; 1,26 ff.

$AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 2 H_2O (spectre Cl_{4-2}) : 7,24 FF ; 6,77 ff ; 5,93 f ; 5,41 ff ; 4,42 ff ; 4,27 fff ; 4,00 m ; 3,90 m ; 3,82 ff ; 3,64 ff ; 3,50 f ; 3,41 fff ; 3,33 fff ; 3,26 fff ; 3,08 f ; 2,97 ff ; 2,93 ff ; 2,88 ff ; 2,81 fff ; 2,77 fff ; 2,73 F ; 2,65 f ; 2,46 fff ; 2,41 fff ; 2,31 ff ; 2,21 m ; 2,10 ff ; 2,04 fff ; 1,90 ff ; 1,86 ff ; 1,81 ff ; 1,78 fff ; 1,75 ff ; 1,59 ff ; 1,54 fff ; 1,53 fff ; 1,49 fff ; 1,46 fff ; 1,39 ff ; 1,35 ff ; 1,33 ff ; 1,28 fff.

$AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O (spectre Cl_{5-9}) : 10,36 FF ; 9,04 f ; 8,29 ff ; 7,53 fff ; 6,86 fff ; 6,65 f ; 6,14 ff ; 5,96 m ; 5,70 ff ; 5,48 fff ; 5,18 ff ; 4,91 f ; 4,70 m ; 4,57 ff ; 4,40 fff ; 4,34 fff ; 4,15 ff ; 4,01 fff ; 3,90 fff ; 3,81 m ; 3,73 ff ; 3,69 f ; 3,54 ff ; 3,51 f ; 3,46 fff ; 3,40 fff ; 3,38 ff ; 3,33 f ; 3,34 ff ; 3,16 ff ; 3,08 fff ; 3,02 fff ; 2,98 ff ; 2,96 F ; 2,93 fff ; 2,88 m ; 2,82 ff ; 2,76 fff ; 2,73 fff ; 2,74 f ; 2,71 ff ; 2,66 fff ; 2,60 fff ; 2,57 ff ; 2,54 fff ; 2,52 f ; 2,49 ff ; 2,47 f ; 2,45 ff ; 2,42 f ; 2,40 fff ; 2,38 ff ; 2,35 f ; 2,31 fff ; 2,29 fff ; 2,26 ff ; 2,23 m ; 2,21 ff ; 2,17 f ; 2,16 fff ; 2,12 ff ; 2,09 ff ; 2,07 fff ; 2,05 ff ; 2,03 f ; 1,96 fff ; 1,95 ff ; 1,93 ff ; 1,91 fff ; 1,89 ff ; 1,87 fff ; 1,86 fff ; 1,81 ff ; 1,79 fff ; 1,78 f ; 1,75 fff ; 1,72 fff ; 1,69 fff ; 1,67 fff ; 1,66 fff ; 1,64 ff ; 1,63 fff ; 1,61 fff ; 1,60 fff ; 1,58 ff ; 1,55 fff ; 1,54 fff ; 1,52 fff ; 1,51 fff ; 1,49 F ; 1,48 fff ; 1,47 ff ; 1,46 m ; 1,45 ff ; 1,44 m ; 1,43 fff ; 1,41 ff ; 1,40 ff ; 1,36 fff ; 1,35 fff ; 1,33 fff ; 1,32 fff ; 1,29 fff ; 1,28 ff ; 1,27 fff ; 1,25 ff ; 1,21 fff ; 1,20 ff ; 1,19 fff ; 1,18 fff.

3 $AlCl_3$, 26 $Al(OH)_3$ (spectre $Cl_{8,66}$) : 8,91 F ; 8,20 F ; 7,51 FF ; 6,84 fff ; 5,31 m ; 4,85 f ; 4,55 f ; 4,43 fff ; 4,10 fff ; 3,75 f ; 3,66 ff ; 3,45 f ; 3,35 ff ; 3,23 ff ; 3,11 f ; 2,94 m ; 2,73 m ; 2,66 fff ; 2,56 fff ; 2,49 fff ; 2,42 fff ; 2,35 ff ; 2,28 fff ; 2,15 fff ; 2,10 ff ; 2,08 ff ; 2,07 f ; 1,97 ff ; 1,96 ff ; 1,91 fff ; 1,86 ff ; 1,81 ff ; 1,78 fff ; 1,76 fff ; 1,72 fff ; 1,67 fff ; 1,65 f ; 1,58 ff ; 1,50 f ; 1,46 f ; 1,44 ff ; 1,31 fff ; 1,30 fff.

$AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$ (spectre Cl_{10}) : 8,12 F ; 5,66 f ; 4,20 m ; 3,56 m ; 2,84 FF ; 2,42 m ; 2,31 ff ; 2,23 ff ; 2,04 m ; 1,92 f ; 1,85 m ; 1,80 ff ; 1,76 ff ; 1,72 fff ; 1,70 ff ; 1,61 fff ; 1,52 ff ; 1,46 fff ; 1,44 FF ; 1,43 f ; 1,42 ff ; 1,40 ff ; 1,39 m ; 1,36 fff ; 1,34 fff ; 1,31 fff ; 1,29 f ; 1,25 ff ; 1,15 f ; 1,14 m.

2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ (spectre Cl_{11}") : 7,94 FF ; 5,91 ff ; 5,66 f ; 5,15 ff ; 4,25 m ; 3,89 ff ; 3,69 ff ; 3,59 m ; 3,41 ff ; 3,30 f ; 3,25 ff ; 2,98 fff ; 2,96 fff ; 2,83 F ; 2,76 fff ; 2,63 fff ; 2,56 fff ; 2,55 fff ; 2,52 fff ; 2,42 m ; 2,31 f ; 2,23 ff ; 2,18 ff ; 2,15 ff ; 2,05 m ; 1,98 fff ; 1,97 fff ; 1,94 fff ; 1,92 f ; 1,89 fff ; 1,85 F ; 1,82 fff ; 1,80 ff ; 1,76 f ; 1,72 ff ; 1,70 ff ; 1,69 fff ; 1,67 fff ; 1,65 fff ; 1,61 ff ; 1,52 f ; 1,48 fff ; 1,46 ff ; 1,44 m ; 1,43 f ; 1,42 f ; 1,40 ff ; 1,39 m ; 1,36 ff ; 1,34 ff ; 1,32 fff ; 1,31 ff ; 1,30 fff ; 1,29 f ; 1,28 ff ; 1,26 ff ; 1,25 fff ; 1,153 ff ; 1,149 fff.

$AlCl_3$, 16 AlOOH (spectre Cl_{16}') : 9,63 FF ; 4,35 fff ; 3,91 fff ; 3,16 m ; 2,80 f ; 2,60 m ; 2,28 m ; 2,15 fff ; 1,96 m ; 1,84 F ; 1,44 F ; 1,43 ff ; 1,13 f.

$AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH (spectre Cl_{135}') : 6,12 FF ; 3,168 F ; 2,345 FF ; 1,983 ff ; 1,859 FF ; 1,769 f ; 1,662 m ; 1,528 ff ; 1,453 f ; 1,434 m ; 1,396 ff ; 1,383 f ; 1,310 F ; 1,225 fff ; 1,210 ff ; 1,177 ff ; 1,161 ff ; 1,132 m ; 1,114 fff.

Bromures.

5 $AlBr_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O (spectre $Br_{1,6-7,5}$) : 11,72 f ; 11,42 ff ; 8,19 f ; 7,87 ff ; 7,39 m ; 5,85 fff ; 5,72 ff ; 5,52 ff ; 5,22 f ; 4,79 ff ; 4,46 f ; 4,31 f ; 4,18 ff ; 4,09 ff ; 4,02 m ; 3,90 F ; 3,82 ff ; 3,72 F ; 3,69 fff ; 3,63 m ; 3,55 ff ; 3,47 FF ; 3,40 f ; 3,24 ff ; 3,23 f ; 3,14 f ; 3,11 ff ; 3,02 ff ; 2,98 ff ; 2,93 ff ; 2,89 ff ; 2,86 f ; 2,84 f ; 2,76 m ; 2,73 ff ; 2,71 ff ; 2,64 ff ; 2,63 m ; 2,57 ff ; 2,54 fff ; 2,51 ff ; 2,48 ff ; 2,45 ff ; 2,43 ff ; 2,41 fff ; 2,40 fff ; 2,34 ff ; 2,31 f ; 2,29 fff ; 2,27 ff ; 2,21 f ; 2,18 ff ; 2,15 fff ; 2,13 ff ; 2,12 ff ; 2,11 fff ; 2,08 ff ; 2,06 fff ; 2,03 fff ; 2,02 fff ; 2,00 f ; 1,98 f ; 1,95 ff ; 1,91 f ; 1,87 f ; 1,81 ff ; 1,80 ff ; 1,78 fff ; 1,75 ff ; 1,73 ff ; 1,71 f ; 1,68 ff ; 1,66 fff ; 1,64 ff ; 1,62 fff ; 1,61 ff ; 1,57 ff ; 1,56 fff ; 1,54 fff ; 1,53 ff ; 1,47 ff ; 1,44 ff ; 1,43 f ; 1,40 fff ; 1,39 fff ; 1,37 ff ; 1,35 ff ; 1,34 ff ; 1,33 fff ; 1,32 fff ; 1,31 fff ; 1,30 fff ; 1,27 fff ; 1,24 fff ; 1,22 fff.

$AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O (spectre Br_{2-6}) : 6,63 m ; 4,81 f ; 3,85 F ; 3,82 F ; 3,63 FF ; 3,57 F ; 3,34 f ; 3,03 f ; 2,96 m ; 2,65 m ; 2,58 ff ; 2,55 fff ; 2,52 ff ; 2,51 m ; 2,40 fff ; 2,37 f ; 2,23 f ; 2,21 m ; 2,18 ff ; 2,16 f ; 2,14 f ; 2,13 f ; 2,11 fff ; 2,04 ff ; 2,03 ff ; 2,01 F ; 1,98 ff ; 1,97 fff ; 1,93 f ; 1,91 ff ; 1,90 fff ; 1,85 f ; 1,81 fff ; 1,79 f ; 1,76 ff ; 1,70 f ; 1,69 fff ; 1,67 fff ; 1,66 f ; 1,63 ff ; 1,62 fff ; 1,59 fff ; 1,55 m ; 1,54 fff ; 1,53 f ; 1,52 ff ; 1,51 fff ; 1,50 m ; 1,48 f ; 1,45 f ; 1,42 ff ; 1,41 fff ; 1,38 fff ; 1,36 ff ; 1,355 ff ; 1,345 f ; 1,34 f ; 1,32 ff ; 1,31 ff ; 1,30 fff ; 1,29 ff ; 1,28 f ; 1,26 ff ; 1,25 fff ; 1,24 fff ; 1,23 fff ; 1,22 fff ; 1,19 ff ; 1,14 ff ; 1,13 f.

2 $AlBr_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O (spectre $Br_{3,5-7}$) : 8,39 F ; 7,75 f ; 6,70 f ; 6,07 fff ; 5,77 f ; 5,68 fff ; 5,49 ff ; 5,32 fff ; 5,10 fff ; 4,78 f ; 4,64 fff ; 4,48 f ; 4,37 fff ; 4,28 f ; 4,22 f ; 4,12 fff ; 4,06 fff ; 3,98 fff ; 3,87 FF ; 3,80 fff ; 3,76 fff ; 3,72 ff ; 3,66 fff ; 3,61 ff ; 3,57 fff ; 3,47 ff ; 3,42 fff ; 3,35 m ; 3,32 fff ; 3,28 fff ; 3,24 f ; 3,13 fff ; 3,13 fff ; 3,06 f ; 3,03 f ; 3,00 fff ; 2,93 fff ; 2,89 fff ; 2,87 F ; 2,81 fff ; 2,79 fff ; 2,75 f ; 2,70 fff ; 2,67 fff ; 2,65 fff ; 2,62 fff ; 2,60 ff ; 2,58 fff ; 2,53 fff ; 2,49 fff ; 2,42 ff ; 2,41 ff ; 2,39 ff ; 2,35 f ; 2,28 fff ; 2,25 fff ; 2,20 ff ; 2,18 ff ; 2,14 fff ; 2,12 m ; 2,09 f ; 2,08 fff ; 2,03 ff ; 1,99 fff ; 1,97 fff ; 1,95 f ; 1,94 fff ; 1,90 ff ; 1,86 ff ; 1,81 fff ; 1,75 ff ; 1,71 fff ; 1,70 fff ; 1,68 fff ; 1,67 fff ; 1,62 ff ; 1,61 ff ; 1,60 ff ; 1,54 ff ; 1,53 ff ; 1,51 ff ; 1,47 ff ; 1,46 ff ; 1,43 f ; 1,38 ff ; 1,35 ff ; 1,32 ff ; 1,30 ff ; 1,25 ff ; 1,24 ff ; 1,20 ff.

$AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O (Spectre Br_{4-6}) : 9,03 f ; 8,69 FF ; 6,25 fff ; 5,90 fff ; 5,14 ff ; 4,95 m ; 4,49 m ; 4,34 F ; 4,22 fff ; 4,14 ff ; 4,10 fff ; 3,99 f ; 3,90 m ; 3,72 ff ; 3,65 f ; 3,58 f ; 3,48 m ; 3,39 ff ; 3,33 m ; 3,24 ff ; 3,17 ff ; 3,12 f ; 3,07 ff ; 3,02 fff ; 2,98 F ; 2,88 ff ; 2,84 fff ; 2,76 fff ; 2,74 fff ; 2,71 m ; 2,68 F ; 2,61 fff ; 2,57 m ; 2,49 ff ; 2,47 f ; 2,46 ff ; 2,43 fff ; 2,38 fff ; 2,37 fff ; 2,32 ff ; 2,30 f ; 2,25 ff ; 2,23 fff ; 2,18 ff ; 2,16 m ; 2,11 fff ; 2,08 f ; 2,05 ff ; 2,03 ff ; 2,00 ff ; 1,95 ff ; 1,91 m ; 1,89 ff ; 1,885 fff ; 1,87 fff ; 1,82 ff ; 1,80 ff ; 1,78 m ; 1,76 fff ; 1,73 ff ; 1,69 m ; 1,67 fff ; 1,61 ff ; 1,60 ff ; 1,57 ff ; 1,53 ff ; 1,50 f ; 1,48 ff ; 1,45 ff ; 1,42 fff ; 1,37 f ; 1,36 fff ; 1,33 fff ; 1,30 fff ; 1,28 ff ; 1,24 fff ; 1,22 fff ; 1,19 fff ; 1,17 fff ; 1,12 fff.

$AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$ (spectre Br_{10}) : 9,64 FF ; 5,70 f ; 5,30 f ; 4,83 m ; 4,03 m ; 3,44 F ; 3,03 fff ; 2,86 FF ; 2,80 ff ; 2,64 fff ; 2,60 fff ; 2,37 fff ; 2,30 f ; 1,92 fff ; 1,90 F ; 1,87 fff ; 1,81 m ; 1,76 fff ; 1,44 m ; 1,43 fff ; 1,40 fff ; 1,38 fff ; 1,36 fff ; 1,31 fff ; 1,30 fff ; 1,28 fff ; 1,25 fff ; 1,15 ff ; 1,14 ff.

2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ (spectre $Br_{11''}$) : 8,67 FF ; 4,25 F ; 3,62 F ; 3,08 ff ; 2,85 FF ; 2,68 fff ; 2,45 ff ; 2,34 fff ; 2,31 ff ; 2,23 fff ; 2,09 m ; 1,92 ff ; 1,89 fff ; 1,85 m ; 1,80 ff ; 1,77 ff ; 1,44 m ; 1,43 ff ; 1,42 fff ; 1,39 m ; 1,37 fff ; 1,35 fff ; 1,29 f ; 1,15 ff ; 1,14 f.

$AlBr_3$, 16 AlOOH (spectre $Br_{16'}$) : 9,97 F ; 7,35 ff ; 4,35 ff ; 3,92 m ; 3,17 F ; 2,80 ff ; 2,69 ff ; 2,60 f ; 2,28 ff ; 1,84 F ; 1,81 fff ; 1,44 F ; 1,43 ff.

$AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH (spectre $Br_{135'}$) : 6,12 FF ; 3,167 F ; 2,347 FF ; 1,982 ff ; 1,858 FF ; 1,770 f ; 1,662 m ; 1,529 ff ; 1,452 f ; 1,435 m ; 1,397 ff ; 1,384 f ; 1,310 F ; 1,225 fff ; 1,210 ff ; 1,178 ff ; 1,161 ff ; 1,133 m ; 1,114 fff.

AlOOH : 6,12 FF ; 3,167 F ; 2,347 F ; 1,982 ff ; 1,862 m ; 1,850 m ; 1,771 f ; 1,663 m ; 1,529 f ; 1,453 m ; 1,435 f ; 1,397 ff ; 1,384 f ; 1,313 m ; 1,307 ff ; 1,224 fff ; 1,210 ff ; 1,179 f ; 1,161 f ; 1,134 m ; 1,114 ff.

En comparant les spectres des différents halogénures, nous constatons que les diagrammes des composés les moins basiques sont particulièrement nets et riches en raies, tandis que ceux des composés plus basiques s'appauvrissent en raies et deviennent souvent plus flous.

Un certain isomorphisme semble exister entre les halogénures de formule identique AlX_3, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O, entre le chlorure 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ et le bromure correspondant de structure plus désordonnée (1). Pour les phases solides de plus en plus basiques,

(1) A la différence des bromures à 10 $Al(OH)_3$, et 11 $Al_2O(OH)_4$, le spectre de $AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$ est très voisin de celui du chlorure à 11 $Al_2O(OH)_4$ ses raies se retrouvent avec de légers décalages dans celles plus nombreuses et plus nettes de 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$.

les relations d'isomorphisme deviennent plus étroites, les halogènes de plus en plus rares intervenant de moins en moins dans la structure. C'est ainsi que les diagrammes sont analogues pour les deux halogénures à 16 AlOOH et identiques pour les sels à 135 AlOOH et pour les solutions solides isomorphes de la boehmite AlOOH.

Les raies correspondant à AlX_3, 135 ± 5 AlOOH sont plus floues que celles de la boehmite et s'en distinguent par quelques différences d'intensité et de position : les équidistances 1,858 et 1,310 remplacent les doublets 1,862-1,850 et 1,313-1,307.

Le diagramme des solutions solides entre AlX_3, 135 ± 5 AlOOH et la boehmite AlOOH varie d'une manière continue d'un spectre à l'autre. On pourrait admettre le passage d'une phase aux deux autres par un remplacement statistique des ions X^- par les ions OH^-, ce qui entraînerait un remaniement de la formule AlX_3, 135 AlOOH, soit $(AlO)_{138}X_3(OH)_{138}$, que l'approximation sur les mesures analytiques permet d'envisager.

Les équidistances réticulaires relatives à la boehmite coïncident exactement avec celles données par H.E. SWANSON, R.K. FUYAT et G.M. UGRINIC (10).

RESUME ET CONCLUSION

L'action de l'alumine sur le chlorure et le bromure d'aluminium en solution a été étudiée en fonction de la température, du temps et de la concentration des réactifs. La mise en oeuvre de l'alumine a été effectuée soit par action directe sur des solutions d'halogénures d'aluminium de concentrations variées, soit par dissolution préalable dans les solutions d'halogénures. Généralement les équilibres s'établissent lentement, en particulier dans les solutions diluées et lorsqu'il se forme intermédiairement des composés instables. La durée des essais a souvent du être prolongée jusqu'à quelques mois et même parfois, à 25°, jusqu'à plusieurs années.

L'évolution des phases solides a été suivie par examen aux rayons X. Leur composition chimique a été déterminée grâce à la méthode des restes après refroidissement du système. Dans certains cas, les phases solides ont été isolées par lavage à l'alcool et dessication à l'air.

Chlorures basiques d'aluminium.

De nombreux chlorures ont été mis en évidence de 25 à 200° : les sels 5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O ; $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O ; 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 et 22 H_2O ; $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7 ou 7,5 H_2O ; $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O ; 3 $AlCl_3$, 26 $Al(OH)_3$; $AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$; 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$; $AlCl_3$, 16 AlOOH et $AlCl_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH qui présentent tous des diagrammes de rayons X caractéristiques. Leur stabilité au sein de leurs liqueurs mères a été étudiée en fonction du temps et de la concentration en chlorure neutre, aux diverses températures.

Dans les solutions très concentrées, le chlorure 5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O précipite à 25°, tandis que le chlorure $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O se retrouve de 50 à 200°. Les sels à 7 $Al(OH)_3$ et 4 $Al(OH)_3$ se forment en milieu moins concentré, le premier de 25 à 75°, le second de 25 à 200°. Dans les solutions de concentrations moyennes, on obtient le sel $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O à 75°, le chlorure 3 $AlCl_3$,

26 $Al(OH)_3$ à 125°, le sel $AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$ de 125 à 150° et 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ de 175 à 200°. Le chlorure à 16 AlOOH prend naissance à 175 et 200°, mais il est instable et se transforme en 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$, qui lui-même, quand le milieu est suffisamment dilué, donne le composé très basique $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH. De 150 à 200°, ce dernier est la phase stable dans un large domaine de concentration , en milieu très dilué.

Par action de la chaleur sur certains de ces composés, d'autres chlorures basiques ont été mis en évidence, l'hydrate à 14 H_2O et un chlorure plus basique à partir du sel 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O et les hydrates à 4 et 2 H_2O à partir de $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O. D'autre part, le sel 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ a été retrouvé au cours de la thermolyse du chlorure à 10 $Al(OH)_3$.

Les formules de deux des chlorures cités plus haut, $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O et $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O ressemblent à celles données par KOHLSHUTTER et ses collaborateurs, AlOCl, 2,7 à 3,3 H_2O ou $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 5 à 7 H_2O et par DENK et BAUER, $Al_2Cl(OH)_5$, 2,3 à 3,7 H_2O ou $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 7 à 11 H_2O, pour des composés préparés, dans des conditions mal définies, par évaporation à sec de solutions, solubles dans l'eau et le plus souvent amorphes. Mais les deux chlorures, que nous avons formés à l'état de pureté, sont insolubles dans l'eau et caractérisés par des diagrammes de rayons X très nets et très riches en raies, ce qui ne correspond pas aux propriétés données pour les composés décrits par les auteurs précédemment cités.

Bromures basiques d'aluminium.

De nombreux bromures basiques nouveaux, le plus souvent homologues des chlorures, dotés de spectres caractéristiques, ont été définis : les sels 5 $AlBr_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O ; $AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O ; 2 $AlBr_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O ; $AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O ; $AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$; 2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$; $AlBr_3$, 16 AlOOH et $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH. Leur zone de formation et leur stabilité sont voisines de celles des chlorures correspondants.

Les bromures 5 $AlBr_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O et $AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O prennent naissance dans les solutions très concentrées, le premier à 25°, le second de 75 à 200°. En milieu moins concentré, le bromure 2 $AlBr_3$, 7 $Al(OH)_3$, 14 H_2O apparait de 75 à 125°, le sel $AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O de 100 à 200°. Dans les solutions moyennement diluées, il se forme $AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$ de 125 à 150°, 2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ de 175 à 200° et $AlBr_3$, 16 AlOOH de 150 à 200°. Comme le chlorure correspondant, le bromure à 16 AlOOH est toujours instable, il fait place au composé très basique $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH ou au sel 2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$, qui à son tour redonne le composé très basique dans certaines conditions.

Le sel à 135 AlOOH apparaît aussi dans les solutions très diluées de 150 à 200°.

Les chlorures et les bromures basiques d'aluminium sont généralement solubles dans leurs liqueurs mères ; la variation du pH de ces liqueurs en fonction de la concentration en halogénure neutre a été étudiée.

Les halogénures les moins basiques et les plus hydratés sont susceptibles d'être lavés à l'alcool et desséchés à l'air sans altération, les plus basiques peuvent encore être lavés à l'alcool, mais par séchage à l'air, certains se déshydratent, d'autres absorbent de l'eau. Cependant certains chlorures, parmi les plus basiques, sont détruits.

La thermolyse des chlorures et des bromures basiques d'aluminium conduit à des résultats analogues. Le mode de décomposition thermique dépend principalement de leur degré d'hydratation. Les thermolyses des sels contenant de l'eau de cristallisation ressemblent à celles des halogénures neutres hexahydratés, la décomposition majeure se produit de 200 à 300°, en donnant lieu à une phase amorphe basique qui persiste jusque vers 700 ou 800°, avant de faire place aux alumines de transition. Par contre, les composés anhydres se décomposent principalement entre 400 et 500°, avec passage direct aux alumines de transition.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes ont été données pour chacun des halogénures basiques. Les relations d'isomorphisme entre chlorure et bromure analogue sont très marquées pour les composés les plus basiques.

Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence de nombreux chlorures et bromures basiques d'aluminium solides, jamais formés jusqu'ici à l'état de pureté, de déterminer leurs formules et leurs zones de formation et en outre de les caractériser par leurs diagrammes de rayons X ainsi que par leurs décompositions thermiques.

TABLEAU 1

Essais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlCl_3$ moles	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Cl_{2-3}	2,334	31,12	4,22	64,66	31,34	6,70	61,96	31,50	6,70	61,80	32,26	15,35	52,39	32,62	17,18	50,2
2	Cl_{4-7}	2,273	30,31	5,08	64,61	30,07	6,35	63,58	29,48	9,02	61,50	26,98	19,11	53,91	26,08	23,37	50,5
3	"	2,244	29,92	4,53	65,55	29,09	8,29	62,62	28,61	10,52	60,87	26,77	18,73	54,50	26,12	21,39	52,49
4	"	2,141	28,56	3,17	68,27	27,95	6,56	65,49	27,40	9,79	62,81	25,78	18,61	55,61	25,32	21,45	53,2
5	"	1,892	25,23	3,08	71,69	25,03	5,94	69,03	24,76	9,90	65,34	23,96	23,09	52,95	23,78	24,97	51,2
6	"	1,863	24,84	3,28	71,88	24,79	4,78	70,43	24,49	8,39	67,12	23,86	20,05	56,09	23,72	21,57	54,7
7	"	1,794	23,92	2,69	73,39	23,73	5,30	70,97	23,73	8,18	68,09	23,34	16,92	59,74	23,32	23,72	52,9
8	"	1,696	22,62	2,85	74,53	22,63	6,52	70,85	22,61	9,56	67,83	22,71	13,62	63,67	22,77	23,79	53,4
9	"	1,541	20,54	2,42	77,04	20,84	8,55	70,61	21,45	18,15	60,40	21,81	22,39	55,80	22,09	23,15	54,7
10	"	1,436	19,15	2,19	78,66	19,66	6,68	73,66	20,36	12,86	66,78	21,12	19,26	59,62	21,54	22,60	55,8
11	Cl_{4-7} + A	1,358	18,11	2,54	79,35												
12	"	1,355	18,07	3,37	78,56												
13	A	1,259	16,78	3,01	80,21	16,11	5,77	78,12	13,93	14,24	71,83	9,50	31,29	59,21	6,07	45,54	48,3
14	"	1,053	14,05	1,92	84,03	12,37	9,04	78,59	10,42	16,89	72,69	8,09	31,44	60,47	5,90	42,13	51,97
15	"	0,917	12,24	1,21	86,55	11,75	4,22	84,03	10,57	10,89	78,54	8,75	22,45	68,80	4,45	45,75	49,80
16	"	0,701	9,34	0,69	89,97	9,23	1,84	88,93	6,50	21,60	71,90	4,13	39,96	55,91	3,46	46,39	50,15
17	"	0,475	6,33	0,18	93,49	5,58	8,71	85,71	4,20	23,89	71,91	3,45	33,20	63,35	2,32	44,14	53,54
18	"	0	0	0	100	0	11,28	88,72	0	18,95	81,05	0	30,41	69,59	0	42,75	57,25

TABLEAU 2

Essais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlCl_3$ moles	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Cl_{4-7}	1,891	25,23	3,27	71,50	24,92	6,03	69,04	24,75	8,94	66,31	24,17	18,47	57,36	23,76	24,69	51,55
2	-	1,879	25,06	3,12	71,82	24,94	5,62	69,44	24,40	13,35	62,25	23,84	21,26	54,90	23,59	25,51	50,90
2	-	1,795	23,94	2,67	73,39	23,75	7,56	68,69	23,52	14,77	61,71	23,40	20,25	56,35	23,34	24,03	52,63

TABLEAU 3

Essais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlCl_3$ moles	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Cl_{4-7}	2,161	28,82	2,83	68,35	27,99	7,92	64,09	26,98	13,03	59,99	25,98	19,38	54,64	25,42	22,88	51,70
2	-	1,903	25,37	2,94	71,69	25,04	6,69	68,27	24,92	7,78	67,30	24,41	16,79	58,80	24,23	23,59	52,18
3	-	1,897	25,30	2,75	71,95	25,18	4,84	69,98	24,58	13,46	61,96	24,24	18,98	56,78	24,12	22,63	53,25

TABLEAU 4

Essais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlCl_3$ moles	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O
1	$Cl_{8,68}$	2,101	28,02	3,95	68,03	26,02	13,13	60,85	23,64	23,52	52,84	23,39	24,12	52,49			
2	"	1,405	18,74	1,70	79,56	18,16	15,92	65,92	17,60	27,21	55,19	17,35	33,24	49,41			
3	"	1,391	18,55	1,90	79,55	18,40	6,40	75,20	17,72	23,74	58,54	17,55	26,26	56,19			
4	"	1,349	17,99	2,47	79,54	17,71	14,62	67,67	17,27	28,21	54,52	17,07	33,94	48,99			
5	"	0,998	13,31	1,34	85,35	13,62	6,99	79,39	14,43	17,68	67,89	14,89	27,65	57,46	15,21	33,41	51,38
6	"	0,893	11,91	2,11	85,98	12,65	9,61	77,74	13,81	23,33	62,86	14,27	28,30	57,43	14,83	34,28	50,89

TABLEAU 5

Essais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlCl_3$ moles	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Cl_{4-7}	2,258	30,11	2,89	67,00	29,31	6,55	64,14	27,55	15,03	57,42	26,78	18,52	54,70	25,52	24,97	49,51
2	"	1,725	23,00	2,61	74,39	23,10	10,95	65,95	23,14	20,10	56,76	23,18	23,58	53,24	23,22	27,30	49,48
3	Cl_{10} + $Cl_{8,66}$	1,541	20,55	2,54	76,91												
4	"	1,478	19,71	2,23	78,06												
5	"	1,380	18,40	2,12	79,48												
6	"	1,282	17,10	1,65	81,25												
7	Cl_{10}	1,164	15,52	1,52	82,96	15,44	5,98	78,58	15,35	12,58	72,07	15,27	16,65	68,08	15,16	23,08	61,76
8	"	0,937	12,49	1,31	86,20	12,43	2,44	85,13	12,62	7,34	80,04	13,17	17,94	68,89	13,75	32,87	53,38
9	"	0,856	11,41	0,92	87,67	11,53	3,22	85,25	11,78	8,35	79,87	12,48	18,89	68,63	13,22	31,24	55,54
10	"	0,650	8,67	0,55	90,78	9,12	4,93	85,95	9,70	10,55	79,75	10,92	21,70	67,38	12,27	33,81	53,92
11	"	0,557	7,43	0,38	92,19	7,99	4,54	87,47	8,64	10,17	81,19	10,10	21,19	68,71	11,52	32,01	56,47
12	$Cl_{1,35}$	0,485	6,47	0,14	93,39	6,46	1,01	92,53	5,99	8,33	85,68	5,61	15,07	79,32	5,08	25,18	69,74
13	"	0,416	5,54	0,08	94,38	5,37	3,75	90,88	4,82	15,90	79,28	4,08	31,77	64,15	3,91	35,96	60,13
14	"	0,092				1,43	6,23	92,34	1,45	19,29	79,26	1,49	28,69	69,82	1,54	37,35	61,11
15	S	0,051				0,79	1,08	98,13	0,83	11,72	87,45	0,88	23,06	76,06	0,91	31,37	67,72
16	S	0,0003				0,06	3,90	96,04	0,08	41,01	58,91	0,12	44,97	54,91	0,14	61,97	37,89

TABLEAU 6

ssais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlCl_3$ moles	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Cl_{4-7}	2,207	29,43	2,89	67,68	29,30	3,93	66,77	26,96	16,06	56,98	25,88	21,87	52,25	25,54	23,74	50,72
2	"	1,012	25,50	3,19	71,31	25,04	10,33	64,63	24,68	13,61	58,71	24,31	20,73	54,96	24,11	24,49	51,40
3	Cl_{11}" + Cl_{4-7}	1,771	23,62	2,85	73,53												
4	Cl_{11}"	1,704	22,72	5,00	74,28	22,31	6,09	71,60	21,58	11,80	66,62	20,86	17,43	61,71	19,03	31,43	49,54
5	"	1,448	19,31	0,93	79,76	19,07	3,37	77,56	18,67	8,41	72,92	18,27	15,81	65,92	18,06	18,48	63,46
6	"	1,385	18,47	1,17	80,36	18,26	3,80	77,94	18,23	5,63	76,14	17,95	10,14	71,91	17,04	22,25	60,71
7	"	0,913	12,17	0,82	87,01	12,22	3,92	83,86	12,31	6,62	81,07	12,70	13,42	73,88	13,09	21,15	65,76
8	Cl_{135}'	0,820	10,93	0,35	88,72	10,60	3,25	86,15	10,10	7,87	82,03	9,22	16,14	74,64	7,74	28,30	63,96
9	"	0,497	6,62	0,11	93,27	6,37	5,25	88,38	5,96	10,67	83,37	5,69	16,46	77,85	4,73	31,59	63,68
10	"	0,273				3,55	3,41	93,04	3,33	13,85	82,82	3,14	18,57	78,29	2,94	31,75	65,31
11	"	0,099				1,60	5,98	92,42	1,58	20,05	78,37	1,59	23,11	75,30	1,59	33,96	64,45
12	S	0,055				0,98	6,43	92,59	0,99	32,19	66,82	1,06	39,84	59,10	1,08	40,59	58,33
13	"	0,007				0,41	16,28	83,31	0,49	30,16	69,35	0,47	31,92	67,61	0,49	36,42	63,09
14	"	0,0005				0,04	0,19	99,77	0,06	28,59	71,35	0,17	39,71	60,12	0,18	46,74	53,08

TABLEAU 7

ssais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlCl_3$ moles	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Cl_{4-7}	2,216	29,55	2,66	67,79	28,38	8,79	62,83				26,90	16,69	56,41	26,27	19,89	53,8
2	-	1,984	26,46	4,59	68,95	25,86	10,93	63,21				25,10	17,77	57,13	24,67	22,02	53,3
3	$Cl_{11''}$	1,761	23,48	2,74	73,78	22,07	12,50	65,43				20,82	21,83	57,35			
4	-	1,684	22,46	2,09	75,45	21,58	9,24	69,18	20,70	15,32	63,98	20,30	19,67	60,03	19,63	24,26	56,1
5	-	1,388	18,51	2,56	78,93	18,30	7,21	74,49	17,62	17,26	65,12	17,40	20,16	62,44	17,12	24,03	58,8
6	-	1,018	13,57	0,93	85,50	13,65	4,79	81,56	13,74	9,38	76,88	13,92	15,30	70,78	14,09	23,80	62,1
7	-	0,895	11,93	0,96	87,11	12,02	3,31	84,67	12,11	5,42	82,47	12,38	9,85	77,77	12,71	16,62	70,6
8	$Cl_{16'}$	1,243	16,57	1,43	82,00	16,23	8,04	75,73	16,15	9,70	74,15	15,11	26,27	58,62	14,95	28,40	56,6
9	-	0,903	12,04	0,82	87,14	12,09	11,29	76,62	12,07	16,80	71,13	12,16	24,07	63,77	12,23	29,82	57,9
10	-	0,731	9,75	0,65	89,60	10,03	5,71	84,26	10,22	15,16	74,62	10,48	20,75	68,77	10,78	29,05	60,1
11	-	0,651	8,67	0,51	90,82	9,00	6,75	84,25	9,36	14,56	76,08	9,60	19,70	70,70	10,00	26,88	63,1
12	$Cl_{11''}$ +	0,893	11,91	0,59	87,50												
13	$Cl_{135'}$ -	0,824	10,99	0,35	88,66												
14	$Cl_{135'}$	0,712	9,49	0,23	90,28	9,15	4,15	86,70	8,91	6,40	84,69	8,16	14,50	77,34	6,58	30,52	62,9
15	-	0,568	7,58	0,10	92,32	7,32	4,13	88,55	6,81	10,42	82,77	6,19	18,94	74,87	4,98	35,95	59,0
16	-	0,475	6,33	0,23	93,44	6,25	1,97	91,78	5,93	7,99	86,08	5,48	16,62	77,90	4,66	30,32	65,0
17	-	0,095				1,55	3,28	95,17	1,55	26,75	71,70	1,57	30,19	68,24	1,58	37,98	60,4
18	S	0,069				1,18	4,62	94,20	1,13	26,68	72,19	1,11	31,63	67,26	1,20	37,45	61,3
19	-	0,035				0,78	1,80	97,42	0,90	23,09	76,01	0,98	33,66	65,36	1,05	38,07	60,8
20	-	0,002				0,07	6,04	93,89	0,12	34,89	64,99	0,14	43,15	56,71	0,16	47,81	52,0

ssais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlCl_3$ moles	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O
1	$Cl_{1,6-7,8}$	2,264	30,19	2,14	67,67	32,00	11,22	56,78	33,51	18,87	47,62	33,74	19,83	46,43	33,90	20,79	45,31
2	-	2,191	29,22	2,46	68,32	30,63	7,31	62,06	32,20	14,23	53,57	33,07	17,53	49,40	33,35	18,70	47,95
3	-	2,103	28,04	4,61	67,35	28,43	5,89	65,68	29,86	9,49	60,65	31,23	13,12	55,65	31,94	15,20	52,86
4	-	2,093	27,91	5,95	66,14												
5	Cl_{4-7}	2,059	27,46	6,77	65,77												
6	-	1,956	26,08	6,50	67,42												
7	Cl_{4-7} + $Cl_{3,8-9}$	1,856	24,75	5,99	69,26												
8	$Cl_{3,8-9}$	1,967	26,23	4,84	68,93	25,43	12,26	62,31				25,14	15,56	59,30	24,58	19,86	55,56
9	-	1,867	24,90	2,29	72,81	24,70	9,49	65,81				24,36	14,01	61,63	24,14	14,58	61,28
10	-	1,702	22,70	2,85	74,45	22,84	8,17	68,99				22,86	10,11	67,03	23,02	14,55	62,43
11	-	1,619	21,59	1,55	76,86	21,75	3,99	74,26	21,86	5,52	72,62	22,04	8,21	69,75	22,18	12,37	65,45
12	-	1,353	18,04	1,48	80,48	18,67	5,42	75,91	19,07	7,93	73,00	19,46	9,82	70,72	20,20	13,62	66,18
13	$Cl_{3,8-11}$	1,451	19,35	1,22	79,43	19,45	3,25	77,30	20,28	11,04	68,68	20,32	12,06	67,62	20,62	13,17	66,21
14	-	1,355	18,07	1,37	80,56	18,60	4,62	76,78	19,52	11,60	68,88	19,80	13,79	66,41	20,24	16,53	63,23
15	-	1,302	17,36	1,41	81,23	18,71	9,57	71,72	19,19	12,99	67,82	19,94	17,23	62,83	20,20	18,69	61,11
16	-	1,219	16,26	1,57	82,17	17,52	7,94	74,54	18,47	12,31	69,22	19,18	15,87	64,95	19,64	18,11	62,25
17	-	1,190	15,87	1,27	82,86	16,99	6,54	76,47	17,82	11,00	71,18	18,32	12,98	68,70	18,78	14,97	66,25

TABLEAU 9

ssais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlCl_3$ moles	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlCl_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Cl_{5-9}	0,684	9,12	0,97	89,91	11,30	8,40	80,30	13,13	15,17	71,70	15,47	23,39	61,14	16,24	25,99	57,77
2	-	0,537	7,16	0,85	91,99	9,66	8,57	81,77				12,92	18,15	68,93	15,23	25,05	59,72
3	-	0,415	5,53	0,60	93,87	9,42	11,09	79,49				12,64	19,31	68,05	15,64	27,37	56,99

TABLEAU 10

Essais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlBr_3$ moles	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Br_{2-8}	1,945	51,87	1,13	47,00	51,85	1,86	46,29	51,45	4,34	44,21	51,18	8,64	40,18	50,56	11,78	37,66
2	-	1,789	47,73	2,22	50,05	47,93	3,24	48,83	48,43	6,26	45,31	48,96	10,77	40,27	49,47	14,40	36,13
3	-	1,723	45,95	2,52	51,53	46,15	3,02	50,83	47,40	8,38	44,22	48,70	13,73	37,57	48,93	14,76	36,31
4	$Br_{3,5-7}$	1,637	43,65	3,09	53,26	43,24	5,37	51,39	42,77	8,99	48,24	42,20	12,50	45,30	41,60	17,31	41,09
5	-	1,603	42,75	2,95	54,30	42,49	4,63	52,88	42,19	7,83	49,98	41,34	15,17	43,49	41,09	18,53	40,38
6	-	1,536	40,97	2,99	56,04	40,95	4,20	54,85	40,70	11,09	48,21	40,57	14,09	45,34	40,38	17,43	42,19
7	-	1,346	35,91	3,78	60,31	36,26	5,98	57,76	37,39	12,06	50,55	38,50	18,71	42,79	38,87	20,04	41,09
8	-	1,204	32,11	2,75	65,14	32,93	5,16	61,91	34,84	10,98	54,18	36,20	15,01	48,79	37,13	17,86	45,01
9	Br_{4-6}	1,586	42,31	2,38	55,31	42,02	4,45	53,53	41,06	12,28	46,66	40,77	14,64	44,59	40,36	18,09	41,55
10	-	1,564	41,72	2,17	56,11	41,40	6,25	52,35	40,93	10,23	48,84	40,53	13,75	45,72	39,93	18,26	41,81
11	-	1,499	39,97	2,71	57,32	39,90	4,29	55,81	39,54	11,49	48,97	39,35	16,24	44,41	39,26	19,08	41,66
12	-	1,305	34,80	2,72	62,48	35,51	6,20	58,29	36,32	12,54	51,14	37,00	16,80	46,20	37,52	19,63	42,85
13	-	1,267	33,79	2,80	63,41	34,46	6,37	59,17	35,97	14,76	49,27	36,99	18,56	44,45	37,04	20,11	42,85
14	A	0,939	25,04	1,69	73,27	23,43	5,97	70,60	18,02	19,97	62,01	10,46	39,56	49,98	8,78	43,60	47,62
15	-	0,788	21,02	0,88	78,10	17,54	11,43	71,03	10,56	33,29	56,15	8,47	40,02	51,51	7,07	46,00	46,93
16	-	0,680	18,14	0,59	81,27	15,98	8,70	75,32	9,54	31,83	58,63	7,10	41,62	51,28	5,66	47,34	47,00
17	-	0,498	13,29	0,24	86,47				7,13	31,56	61,31	5,57	39,30	55,13	4,67	45,94	49,39
18	-	0,243	6,46	0,03	93,51	5,12	14,00	80,88	2,99	38,15	58,86	2,18	46,71	51,11	2,24	49,73	48,03

ssais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlBr_3$ moles	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Br_{2-6}	1,902	50,74	0,53	48,73	50,68	2,87	46,45	50,59	6,63	42,78	50,51	9,75	39,74	50,17	14,61	35,22
2	"	1,755	46,82	0,91	52,27	47,24	2,76	50,00	48,71	10,77	40,52	49,20	13,40	37,40	49,47	14,48	36,05
3	$Br_{3,5-7}$	1,608	42,89	2,23	54,88	42,40	5,48	52,12	43,30	7,40	50,30	41,74	11,77	46,49	41,37	15,34	43,29
4	"	1,519	40,51	2,03	57,46	40,47	5,22	56,31	40,41	6,14	53,45	40,24	14,07	45,69	40,35	16,48	43,17
5	"	1,492	39,80	2,21	57,99	39,83	4,92	55,25	39,74	8,61	53,65	39,91	12,94	47,15	40,14	16,17	43,69
6	"	1,387	36,99	2,19	60,82	37,19	4,20	58,61	37,75	8,70	53,55	38,31	13,86	47,83	38,71	17,34	43,95
7	"	1,353	35,56	2,16	62,28	36,44	7,28	56,28	37,32	12,27	50,41	38,10	17,34	44,56	38,95	20,79	40,26

TABLEAU 12

ssais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlBr_3$ moles	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Br_{2-6}	1,889	50,39	1,52	48,09	50,39	3,18	46,43	50,09	10,49	39,42	50,17	14,01	35,82	50,17	15,18	34,65
2	"	1,780	47,48	2,33	50,19	47,54	3,37	49,09	48,51	9,60	41,89	49,24	13,46	37,30	49,70	15,68	34,62
3	$Br_{3,5-7}$ + Br_{4-6}	1,573	41,97	2,41	55,62												
4	Br_{4-6}	1,488	39,68	1,86	58,46	39,64	3,94	56,42	39,39	11,27	49,34	39,18	18,68	42,14	38,76	23,26	37,98
5	"	1,443	38,49	2,18	59,33	38,40	5,57	56,03	38,50	12,23	49,27	38,55	19,61	41,84	38,70	21,57	39,73
6	"	1,269	33,85	2,13	64,02	33,95	3,32	62,73	36,24	15,77	47,99	36,93	20,64	42,43	37,24	22,68	40,08
7	Br_{10}	1,148	30,62	2,21	67,17	29,98	7,46	62,56	29,53	12,13	58,34	29,15	16,04	54,81	28,75	23,71	47,54
8	"	1,022	27,26	1,73	71,01	27,07	5,84	67,09	26,89	9,79	63,32	26,52	14,30	59,18	26,43	20,52	53,05

TABLEAU 13

ssais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlBr_3$ moles	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Br_{2-6}	1,887	50,32	2,45	47,25	50,30	2,73	46,97	50,34	[illegible]06	40,60				50,25	14,98	34,77
2	"	1,769	47,19	2,79	50,02	47,24	3,51	49,25	48,44	[illegible]48	42,08	49,07	12,72	28,21	49,46	15,09	35,45
3	Br_{4-6}	1,652	44,06	3,68	52,26	43,62	5,07	51,51	42,52	11,30	46,18	41,38	17,49	41,13	40,41	21,88	37,71
4	"	1,625	43,34	2,96	53,70	43,05	4,98	51,97	41,69	12,03	46,28	40,82	17,43	41,75	40,13	22,40	37,47
5	"	1,495	39,88	1,99	58,13	39,63	3,83	56,54	39,25	12,45	48,30	39,12	20,66	40,22	39,06	22,10	38,84
6	"	1,444	38,55	2,64	58,81	38,53	5,71	55,76	38,48	13,22	48,30	38,67	21,20	40,13	38,92	23,74	37,34
7	"	1,337	35,66	2,43	61,91	35,56	3,20	61,24	37,17	16,38	46,45	37,38	18,43	44,19	37,76	22,46	39,78
8	Br_{10}	1,211	32,29	1,78	65,93	31,96	4,17	63,87	31,33	8,11	60,56	30,11	16,39	53,30	29,89	20,74	49,37
9	"	1,139	30,38	2,01	67,61	30,03	4,73	65,24	29,55	10,31	60,14	28,70	15,13	56,17	28,75	17,49	53,76
10	Br_{16}	0,926	24,71	1,59	73,70	24,51	2,06	73,43	24,46	6,76	68,78	23,96	15,96	60,08	24,13	25,03	50,84
11	"	0,702	18,72	0,98	80,30	18,93	7,77	73,30	19,35	14,22	66,43	19,91	18,60	61,49	19,56	20,06	60,38
12	Br_{135}	0,570	15,20	0,23	84,57	14,13	6,58	79,29	13,42	11,29	75,29	12,53	15,17	69,30	11,16	28,14	60,70
13	"	0,465	12,40	0,21	87,39	12,09	2,64	85,27	11,61	5,49	82,90	10,85	14,11	75,04	9,27	29,00	61,73
14	"	0,353	9,42	0,05	90,53	9,11	4,54	86,35	8,58	12,03	79,39	8,05	17,34	74,61	6,94	33,35	59,71
15	"	0,073				2,22	5,17	92,61	2,42	13,49	84,09	2,45	26,43	71,12	2,93	36,87	60,20
16	S	0,029				1,20	4,32	94,48	1,08	15,27	83,65	1,12	25,55	73,33	1,19	35,42	63,39
17	"	0,022				0,86	6,94	92,20	0,86	24,44	74,70	0,75	32,71	66,54	0,80	43,55	55,65
18	"	0,0005				0,27	18,50	81,23				0,25	48,96	50,79	0,20	54,00	45,80

Essais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlBr_3$ moles	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Br_{2-3}	1,890	50,41	2,63	46,96	50,36	3,91	45,73	50,30	9,71	39,99	50,33	13,15	36,52	50,17	14,50	35,33
2	Br_{2-3} + Br_{4-3}	1,755	46,58	3,50	49,92												
3	Br_{4-3}	1,672	44,60	2,63	52,77	43,80	6,50	49,70	42,28	13,36	44,36	41,26	18,33	40,41	40,81	20,99	38,20
4	-	1,422	37,94	2,63	59,43	37,97	3,70	58,33	38,28	14,30	47,42	38,37	19,08	42,55	38,59	22,17	39,24
5	Br_{4-3} +	1,392	37,12	2,29	60,59												
6	Br_{11}"	1,322	35,26	2,35	62,39												
7	Br_{11}"	1,271	33,90	2,58	63,52	33,66	3,29	63,05	33,31	6,03	60,66	32,79	9,71	57,50	32,12	14,19	53,69
8	-	1,205	32,14	2,34	65,52	31,71	4,90	63,39	31,58	7,68	60,74	30,65	15,64	53,71			
9	-	1,124	29,98	2,19	67,83	29,63	3,90	66,47	29,62	4,71	65,67	29,42	7,92	62,66			
10	Br_{16}'	1,002	26,73	1,37	71,90	26,19	5,20	68,61	25,83	12,20	61,97	25,30	19,14	55,56	25,29	20,82	53,89
11	-	0,792	21,11	0,82	78,07	21,12	5,88	73,00	21,16	20,29	58,55	21,14	20,07	58,79	21,22	21,08	57,70
12	-	0,713	19,01	0,63	80,36	19,04	5,17	75,79	19,36	10,89	69,75	19,96	21,30	58,74	19,97	21,37	58,66
13	-	0,603	16,08	0,63	83,29	16,25	2,23	81,52	16,46	6,21	77,33	17,15	11,25	71,60	17,46	17,08	65,46
14	Br_{135}' + Br_{16}'	0,969	25,84	1,15	73,01												
15	Br_{135}'	0,859	22,91	0,53	76,56	21,17	7,26	71,57	20,33	10,76	68,91	17,95	20,91	61,14	16,45	27,15	56,40
16	-	0,514	13,70	0,16	86,14	13,63	2,29	84,08	12,58	8,70	78,72	11,46	14,58	73,96	10,43	25,34	64,23
17	-	0,352	9,38	0,01	90,61	9,31	1,78	88,91	8,60	9,03	82,37	7,96	18,83	73,21	7,04	31,44	61,52
18	-	0,142				3,97	9,77	86,26	3,84	19,91	76,25				3,81	29,24	66,95
19	-	0,021							1,59	22,48	75,93				2,09	39,97	57,94
20	S	0,016				0,81	17,11	82,08	0,80	22,44	76,76	0,80	34,16	65,04	0,79	44,98	54,23
21	-	0,0004				0,09	1,96	97,95	0,15	30,42	69,43	0,21	42,46	57,33	0,29	51,12	48,59

Essais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlBr_3$ moles	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Br_{11}"	1,260	33,61	2,50	63,89	33,31	4,79	61,90	32,83	8,20	58,97	32,17	12,66	55,17	31,61	16,91	51,48
2	-	1,127	30,06	2,11	67,83	29,85	4,03	66,12	29,67	5,87	64,46	29,37	9,16	61,47	29,21	14,52	56,27

TABLEAU 16

Essais	Spectres X	liqueur mère				mélange 1			mélange 2			mélange 3			précipité pressé		
		$AlBr_3$ moles	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O	$AlBr_3$	Al_2O_3	H_2O
1	Br_{2-6}	1,882	50,20	3,24	46,56	50,20	3,93	45,87							50,20	9,20	40,60
2	Br_{2-6} + Br_{4-6}	1,776	47,37	4,18	48,45												
3	Br_{4-6}	1,717	45,80	4,39	49,81	45,16	6,98	47,86	43,85	11,41	44,74	42,28	17,11	40,61	41,61	19,23	39,16
4	-	1,424	37,98	3,45	58,57	38,01	6,42	55,57	38,14	13,01	48,85	38,41	17,76	43,83	38,49	22,44	39,07
5	Br_{11}"	1,304	34,78	2,51	62,71	34,57	4,41	61,02	34,09	6,86	59,05	33,47	10,68	55,85	32,49	16,41	51,10
6	-	1,143	30,49	1,90	67,61	30,33	3,87	65,80	30,17	6,25	63,58	29,87	8,91	61,22	29,63	11,13	59,24
7	Br_{16}	1,295	34,53	2,01	63,46	33,65	6,43	59,92	32,19	13,21	54,60	31,10	19,83	49,07	30,54	21,64	47,82
8	-	0,719	19,17	0,61	80,22	19,19	4,28	76,53	19,40	12,10	68,50	19,58	16,41	64,01	19,72	18,24	62,04
9	Br_{135}	1,017	27,13	0,94	71,93	26,48	3,09	70,43	25,53	5,94	68,53	24,75	9,28	65,97	22,68	15,68	61,64
10	-	0,568	15,15	0,15	84,70	14,59	3,16	82,25	13,50	9,62	76,88	12,32	18,23	69,45	10,03	36,33	53,64
11	-	0,088				2,88	4,25	92,87	2,92	21,10	75,98	2,90	29,03	68,07	2,94	29,78	67,28
12	S	0,053				1,88	8,68	89,44	1,90	21,67	76,43	1,91	32,22	65,87	1,94	36,69	61,37
13	-	0,0007				0,18	25,64	74,18	0,25	39,64	60,11				0,32	45,14	54,54

TABLEAU 17

Essais	Spectres X	liqueur mère		mélange 1		mélange 2		mélange 3		précipité pressé	
		$AlBr_3$ moles	Al moles	$AlBr_3$ moles	Al moles	$AlBr_3$ moles	Al moles	$AlBr_3$ moles	Al moles	$AlBr_3$ moles	Al moles
1	$Br_{1,6-7,5}$	1,882	2,455					1,892	3,769	1,895	2,850
2		1,876	2,206	1,878	2,615	1,883	3,051	1,882	3,422	1,890	4,059
3		1,752	2,124	1,755	2,508	1,774	2,811	1,755	3,210		

BIBLIOGRAPHIE

(1) LIECHTI et SUIDA - Dingler's J., 1883, 251, 177.

(2) W.D. TREADWELL et [illegible] ZÜRCHER - Helv.chim.Acta, 1932, 15, 980.

(3) H.W. KOHLSCHUTTER, P. HANTELMANN, K. DIENER et H. SCHILLING - Z.anorg.allg.Chem., 1941, 248, 319.

(4) G. DENK et L. BAUER - Z.anorg.allg.Chem., 1951, 267, 89.

(5) W.D. TREADWELL et O.T. LIEN - Helv.chim.Acta, 1931, 14, 473.

AN PANG TAI - J.Chinese Chem.Soc., 1940, 7, 129.

W. HUEHN et W. HAUFE - U.S., 2,592,531, Jan.8, 1946.

H. GUITER - C.R.Acad.Sci., 1948, 226, 1092.

L.K. LEPIN et A. VAIVADE - Zh.fiz.Khim., 1953, 27, 217.

H. TANABE - J.pharm.Soc.Japan, 1957, 77, 33.

H. RAPPEL - U.S., 2,791,486, May 7, 1957.

Y. INOUE, A. OSUGI et Y. KANAJI - Kogyo Kagaku Zasshi, 1958, 61, 407.

G. KLEINERT et G. DENK - Z.anorg.allg.Chem., 1959, 301, 171.

V.N. ERMIN, V.K. YAKOLEV et N.D. BYSTROVA - U.S.S.R., 132, 624, Oct.20, 1960.

(6) L. WALTER-LEVY et H. BREUIL - C.R.Acad.Sci., 1957, 244, 2510 - Bull.Soc.chim., 1958, 752 - C.R.Acad.Sci., 1959, 248, 1525 - C.R.Acad.Sci., 1960, 251, 2950 - C.R.Acad.Sci., 1961, 253, 262 - C.R.Acad.Sci., 1962, 255, 1744 - C.R.Acad.Sci., 1963, 256 1286 - C.R.Acad.Sci., 1963, 256, 1786.

(7) H. SCHAFER, C. GOSER et L. BAYER - Z.anorg.allg.Chem., 1950, 263, 87.

(8) P. HAGENMULLER, J. ROUXEL et B. LE NEINDRE - C.R.Acad.Sci., 1961, 252, 282.

(9) B. IVELIK, L.V. [illegible] et [illegible] - C.R.Acad.Sci., 1956, 242, 773.

(10) H.E. SWANSON, R.K. FUYAT et G.M. UGRINIC - Standard X-ray Diffraction Patterns, N.B.S. Circular 539, Vol.III, 1954, 38.

TABLE DES MATIERES

	Pages
I - INTRODUCTION	1
II - HISTORIQUE	1
III - METHODES DE TRAVAIL	3
A - Conditions expérimentales	3
B - Séparation des phases solides et liquides Méthode des restes	5
C - Analyses chimiques et roentgénographiques	6
IV - FORMATION DES CHLORURES BASIQUES D'ALUMINIUM	9
A - Méthode par action directe de l'hydroxyde sur des solutions de chlorure neutre	9
Essais à la température d'ébullition des solutions	9
Essais à 125°	12
Essais à 150°	14
Essais à 175°	15
Essais à 200°	17
B - Méthode par reprécipitation à partir de solutions limpides d'alumine dans les solutions de chlorure d'aluminium	19
Essais à 25°	19
Essais à 50°	22
Essais à 75°	22
V - FORMATION DES BROMURES BASIQUES D'ALUMINIUM	24
A - Méthode par action directe de l'hydroxyde sur des solutions de bromure neutre	24
Essais à la température d'ébullition des solutions	24
Essais à 75°	26
Essais à 100°	28
Essais à 125°	28
Essais à 150°	30
Essais à 175°	32
Essais à 200°	36

.../...

B - Méthode par reprécipitation à partir de solutions de bromure neutre saturées d'alumine 38

VI - EVOLUTION DES ZONES DE FORMATION DES CHLORURES ET DES BROMURES BASIQUES. 42

VII - PROPRIETES DES CHLORURES ET DES BROMURES BASIQUES 46

Solubilité 46
Stabilité au lavage à l'alcool et à la dessication à l'air 49
Thermolyse 49
Aspect macroscopique et microscopique 64
Spectres de rayons X 64

VIII - RESUME ET CONCLUSION 72

Tableaux 1 à 17 75

Bibliographie 88

VU
Le Président du Jury

L. WALTER LEVY

VU
Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER
Caen, le
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE